Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі
әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер
технологиясы кафедрасы

ОӘЖ 66.087:544.6

Қолжазба құқығында

ДЖУМАНОВА РАЙГУЛЬ ЖУМАХАНОВНА

8D07102-Химиялық инженерия

Философия докторы PhD дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Магний-ионды батареялар үшін титан оксиді негізінде наноқұрылымды анодтық материалды алу

Отандық ғылыми жетекші:
PhD, қауым. проф.
Рахымбай Г.С.

Шетелдік ғылыми жетекші:
PhD, asosiate prof., Florence Vacandio
Экс-Марсель университеті
MADIREL ғылыми-зерттеу орталығы
Марсель, Франция

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2025

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	5
	КІРІСПЕ	6
1	**ӘДЕБИ ШОЛУ**	
1.1	Экологиялық таза және тұрақты энергия көздеріне сұраныс және аккумуляторлардың рөлі	12
1.2	Заманауи аккумуляторлық технологиялар	12
1.2.1	Қайта зарядталатын Mg батареялары	15
1.2.2	Магний-ионды батареялардағы электролиттер, еріткіштер және сепараторлар	16
1.3	Магний-ионды батареялар үшін анодты материалдар	19
1.3.1	Металдар мен олардың құймалары (XIV топ элементтері: Si, Ge, Sn және Pb)	20
1.3.2	Қабатты құрылымды интеркаляциялық материалдар	22
1.3.3	TiO_2 анодты материалы туралы жалпы мәліметтер	24
1.4	Титан оксиді наноматериалдарын алу әдістері мен қасиеттері	26
1.5	TiO_2 нанотүтіктерге магний иондарының разрядталуын модельдеу	32
2	**ЭКСПЕРИМЕНТТІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ**	
2.1	Қолданылған материалдар мен реагенттер	34
2.2	Наноқұрылымды титан оксидін алу	34
2.2.1	Электрхимиялық анодтау әдісімен нанотүтіктер алу	35
2.2.2	Гидротермиялық әдіспен наноталшықтар алу	37
2.2.3	Қатты фазалы химиялық реакция әдісімен нанотаяқшалар алу	39
2.3	Әртүрлі әдістермен алынған титан оксиді негізіндегі анодтық материалдарды дайындау	40
2.4	Синтезделген анодтық материалдардың морфологиялық сипаттамаларын зерттеу үшін қолданылатын аспаптар мен құрылғылар	44
2.5	TiO_2 негізіндегі наноматериалдардың электрхимиялық қасиеттерін зерттеуге қолданылған құрылғылар мен эксперименттік жағдайлар	44
3	**НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ**	

3.1	Әртүрлі наноқұрылымды TiO_2 морфологиялық және құрылымдық сипаттамаларын зерттеу	46
3.2	TiO_2 негізіндегі наноматериалдардың электрхимиялық қасиеттерін зерттеу	52
3.2.1	Нанотүтікті TiO_2 морфологиясына Mg^{2+} иондарының интеркаляция/деинтеркаляция процестерінің әсерін зерттеу	52
3.2.2	TiO_2 наноталшықтарының электрхимиялық сипаттамаларын зерттеу	62
3.2.3	TiO_2 нанотаяқшаларының $Mg(ClO_4)_2$ электролитінен магнийдің разряды және иондалуын зерттеу	70
3.3	Әртүрлі наноқұрылымды TiO_2 материалдарының қасиеттерін салыстырмалы бағалау	83
3.4	TiO_2 нанотүтіктеріне Mg^{2+} иондарының разряд процесін COMSOL Multiphysics көмегімен модельдеу	86
3.5	Анодтық материалды алудың технологиялық алгоритмі	102
ҚОРЫТЫНДЫ		105
ЖАРИЯЛАНЫМДАР ТІЗІМІ		107
ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ		109

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
МИБ	–	магний-ионды батареялар
ҚМБ	–	қайта зарядталатын магний батареялары
ЛИБ	–	литий-ионды батареялар
НИБ	–	натрий-ионды батареялар
ДМФА	–	диметилформамид
АН	–	ацетонитрил
ТГФ	–	тетрогидрофуран
СЭМ	–	сканерлеуші электронды микроскопия
РДТ	–	рентген-дифракциялық талдау
РСМ	–	рентген-спектральді микроанализ
ЭДС	–	энергия-диапазонды рентген
	–	спектроскопиясы
СВ	–	сызықтық вольтамперометрия
ЦВА	–	циклдік вольамперометрия
EIS	–	импедансты спектроскопия
ХП	–	хронопотенциаметрия
SEI	–	қатты электролиттік аралық қабат
ССЭ	–	стандартты сутегі электроды
ОБ	–	оттекті бос орындар
ПӘК	–	пайдалы әрекет коэффициенті
η, КТ		Кулон тиімділігі
D_{Mg}		магнидің диффузия коэффициенті
SHE		стандарттық сутек электроды

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыс титан оксиді (TiO_2) негізіндегі наноқұрылымды анодтық материалдарды магний-ионды батареялар (МИБ) үшін перспективті энергия жинақтау жүйелері ретінде әзірлеуге және зерттеуге арналған. Жұмыс аясында титан оксидінің әртүрлі морфологияларын – нанотүтіктерді, наноталшықтарды және нанотаяқшаларды алу бойынша синтез параметрлерін бақылау арқылы олардың фазалық құрамы мен құрылымдық-морфологиялық сипаттамаларына әсер ететін технологиялық тәсілдер іске асырылды. Алынған құрылымдардың физика-химиялық қасиеттері мен электрхимиялық әрекетіне кешенді талдау жүргізілді, оның ішінде олардың сыйымдылық сипаттамалары, тұрақтылығы және Mg^{2+}-иондарының интеркаляция/деинтеркаляция процестерінің кинетикасы бағаланды.

COMSOL Multiphysics платформасын пайдалана отырып**,** TiO_2 нанотүтікті анодында магний иондарының разряд процесін сипаттайтын, жүйенің нақты геометриялық және физикалық параметрлерін ескеретін екі өлшемді сандық модельдеу жүргізілді. Модельдеу нәтижесінде ток тығыздығының біркелкі бөлінуін, Mg^{2+} иондарының тиімді тасымалын және анодтық материалдың электрхимиялық тиімділігін арттыруды қамтамасыз ететін нанотүтіктердің оңтайлы геометриялық арақатынасы анықталды. Жұмыста сондай-ақ, анодтық материалдарды алудың әмбебап сызбасын құрайтын технологиялық алгоритм ұсынылды, ол прекурсорларды таңдаудан бастап синтезге, құрылымдық-морфологиялық және электрхимиялық сипаттамаға, модельдеуге және оңтайландыруға дейінгі барлық негізгі кезеңдерді біріктіреді. Алынған нәтижелер жаңа буын магний-ионды энергия көздеріне арналған анодтарды жобалаудың инженерлік негізін қалыптастырады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Литий-иондық батареялардың (ЛИБ) қауіпсіздікке қатысты шектеулері, литийдің жер қыртысындағы ресурстарының азаюы мен жоғары бағасы жаңа энергия сақтау жүйелерін іздеуге түрткі болуда. Магний-ионды батареялар өз кезегінде бірқатар артықшылықтарымен ерекшеленеді: магний металы дендрит түзбейді (қауіпсіздік), тотығу потенциалы төмен (-2,37 В), көлемдік сыйымдылығы жоғары (3833 мА·сағ/см^3), экологиялық таза әрі кең таралған элемент ретінде қолданысқа өте ыңғайлы [1-3].

Соған қарамастан, МИБ жүйелерінің дамуын тежейтін басты кедергілердің бірі – магний иондарының қайтымды интеркаляциясына қолайлы тиімді анодты материалдардың жетіспеушілігі. Металдық магнийдің сулы электролиттерде коррозияға ұшырауы және сусыз электролиттерде қатты электролит аралық қабатының түзілуі жүйенің тұрақтылығына айтарлықтай әсер етеді. Сонымен қатар, Mg^{2+} иондарының электрод торымен күшті электростатикалық әрекеттесуі иондардың баяу диффузиясына әкеліп,

интеркаляциялық процестердің тиімділігін төмендетеді. Осы мәселелерді шешу үшін Mg^{2+} иондарын тиімді және қайтымды түрде интеркаляциялай алатын жаңа анодты материалдарды әзірлеп, ұсыну маңызды. Пассивті қабаттар түзбейтін анодтарды пайдалану перспективті бағыттардың бірі. Құйма негізіндегі анодтар ЛИБ жүйелерінде жақсы нәтижелер көрсеткенімен, олардың МИБ жүйелерінде тиімділігі жеткіліксіз, өйткені магнийдің химиялық қасиеттерінің ерекшеліктері әсер етеді [4].

Соңғы жылдары V_2O_5, VS_4, TiS_2 сынды қатпарлы құрылымды интеркаляциялық материалдар мен $Li_4Ti_5O_{12}$, $Na_2Ti_3O_7$ тәрізді қосылыстар да қарастырылды. Алайда олардың магний иондарына қатысты сыйымдылығы шектеулі және диффузиялық кинетикасы баяу, сондықтан анодтық материал ретіндегі қолданысы шектеулі [5-9]. Идеал анод материалына қойылатын негізгі талаптар — жоғары сыйымдылық, жылдам ион/электрон өткізгіштік және ұзақ циклдік тұрақтылық.

Барлық мүмкін үміткерлердің ішінде титан оксиді (TiO_2) осы талаптарға барынша сәйкес келеді. Бұл материал Mg^{2+}, Li^+ және Na^+ иондары үшін интеркаляцияға қолайлы құрылымға ие, табиғи ресурстарда кең таралған [9, 10], экологиялық қауіпсіз және органикалық электролиттермен үйлесімді [11].

Берілген жұмыста титан оксидінің әртүрлі наноқұрылымды морфологияларын (нанотүтіктер, наноталшықтар, нанотаяқшалар) қолдану ұсынылады. Мұндай құрылымдар анодты материалдың беттік және өткізгіштік қасиеттерін жақсартып, заряд тасымалдануын жеңілдетеді:

- нанотүтіктер иондардың миграциясын жеңілдетіп, механикалық тұрақтылықты арттырады;
- наноталшықтар үздіксіз электронды өткізгіштікті қамтамасыз етіп, олардың жоғары кеуектілігі мен пен дамыған белсенді беті электрхимиялық процестердің тиімділігін жоғарлатуға мүмкіндік береді;
- нанотаяқшалар бағытталған каналдары арқылы Mg^{2+} диффузиясын жылдамдатып, материалдың циклдік тұрақтылығын жақсартады.

Бұған дейін осындай морфологиялар ұқсас жүйелерде өз тиімділігін дәлелдеген: нанотүтіктер литий ионды аккумуляторларда Li^+ диффузиясының жылдамдауына және құрылымдық тұрақтылығына байланысты жоғары нәтижелер көрсетсе [12], наноталшықтар мен нанотаяқшалар түрлі оксидтер құрамында (MnO_2, V_2O_5 және т.б.) жақсы электрхимиялық сипаттамалар мен тұрақтылық танытты [13, 14]. Бұл деректер олардың көпвалентті иондардың интеркаляциясына әмбебап және перспективті құрылым екенін көрсетеді.

Зерттеу жұмысының мақсаты:

Магний-иондық батареяларға арналған жаңа наноқұрылымды анодтық материалдарды жасау.

Зерттеу міндеттері:

1. Титан оксиді негізіндегі әртүрлі наноқұрылымды материалды алу және олардың морфологиялық, құрылымдық пен элементтік құрамын заманауи аспаптық әдістермен зерттеу.

2. Синтезделген анодтық материалдардың электрхимиялық қасиеттерін циклдік вольтамперометрия және гальваностатикалық әдістерімен зерттеп, Mg^{2+} иондарының интеркаляция/деинтеркаляция процестерінің кинетикалық параметрлерін анықтау.

3. Mg^{2+} иондарының интеркаляция/деинтеркаляция процестерінің анод материалының әр түрлі құрылымына тәуелділігін анықтап, оларды Mg-ионды жүйеде қолдану тиімділігін бағалау.

4. COMSOL Multiphysics бағдарламасы арқылы TiO_2 наотүтіктеріне магний иондарының разрядталуын сандық түрде модельдеу.

5. Магний-ионды батарейлердің тиімділігін арттыру үшін анодтық материалдарды алу мен зерттеудің әмбебап технологиялық алгоритмін әзірлеу.

Зерттеу нысаны:

Магний-иондық батареяларға арналған титан оксиді негізіндегі наноқұрылымды анодтық материалдар (нанотүтіктер, наноталшықтар және нанотаяқшалар).

Зерттеу пәні:

Әртүрлі әдістермен алынған наноөлшемді морфологияға ие TiO_2 анодтық материалдарының электрхимиялық қасиеттері, соның ішінде заряд/разряд процесі кезінде Mg^{2+} иондарының интеркаляция және деинтеркаляция заңдылықтары мен материал құрылымының осы процестерге әсері.

Зерттеу әдістері.

Электрхимиялық анодтау, гидротермиялық және қатты фазалық химиялық реакция, рентгендік фазалық талдау, беткі керілу бұрышын анықтау, энергия дисперстік талдау, сканерлеуші электронды микроскопия, циклдік вольтамперометрия және гальваностатикалық заряд/разряд.

Құрал-жабдықпен қамтылу

ISO-TECH IPS-603 генераторы, ZEISS Gemini SEM, ЭДС, Bruker D5000 – Biolin Scientific оптикалық тензиометрі, MBraun Labstar, Biologic VMP-300 потенциостаты, түтікті және муфельді пештер, вакуумды кептіру пеші, ультрадыбыстық ванна, планетарлық диірмен, автоклавт.

Ғылыми жаңалығы:

1. Алғаш рет магний иондық батареялар үшін анод материал ретінде әр түрлі наноқұрылымды TiO_2 зерттеліп, олардың қолдану мүмкіндігі анықталды. TiO_2 морфологиясы мен Mg^{2+} интеркаляциясы/деинтеркаляция процестер арасындағы тәуелділік көрсетілді.

2. Алғаш рет TiO_2 нанотүтіктеріндегі магний иондарының разряд процесінің сандық моделі COMSOL Multiphysics бағдарламасымен құрылды. Модель нақты геометриялық сипаттамаларды, масса алмасу процестерін және электрхимиялық реакциялардың кинетикасын қамтиды, бұл анодтық материалдың тиімділігін шектейтін негізгі факторларды айқындауға мүмкіндік берді.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы.

Диссертациялық жұмыста титан оксиді негізіндегі наноқұрылымды материалдарда магний иондарының (Mg^{2+}) интеркаляция процестері зерттелді. Бұл МИБ жүйелерді теориялық тұрғыдан негіздеу үшін аса маңызды. Жұмыста наноматериалдардың морфологиясы, геометриялық сипаттамалары және реакциялық кинетикасын ескере отырып, масса тасымалы мен заряд тасымалы үдерістері сандық түрде модельденді. Алынған нәтижелер көпвалентті иондардың қатты фазалық құрылымдардағы әрекетін ғылыми тұрғыдан түсіндіруге жол ашып, TiO_2 материалының тиімді және тұрақты анодтық фазалық әрі құрылымдық түрлерін таңдауды негіздеуге мүмкіндік береді.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы

Әлемдік энергия тұтыну қарқынының артуы және экологиялық қауіптер – тиімді, қауіпсіз әрі экономикалық жағынан қолайлы энергия сақтау жүйелерін жасауды қажет етеді. Магний-ионды батареялар – литий-ионды жүйелерге экологиялық және экономикалық балама ретінде өзекті бағыттардың бірі саналады. Бұл зерттеуде алынған TiO_2 негізіндегі наноқұрылымды анодтық материалдар Mg^{2+} иондары үшін тұрақты және тиімді жүйе ретінде ұсынылды. Әртүрлі құрылымды материалдарды бақылау мүмкіндігі – оның практикалық қолдану аясын кеңейтеді. Нәтижесінде алынған анод материалдары қайта зарядталатын магний батареяларын жасауға негіз бола алады. Қазақстанда титан мен магнийдің табиғи қорлары мол. Өскемен титан-магний комбинаты секілді кәсіпорындар бұл шикізатты өндірумен айналысады. Осы зерттеу нәтижелерін пайдалану арқылы отандық шикізат негізінде аккумулятор компоненттерін өндіру, импорттық тәуелділікті төмендету және отандық ғылым мен өндіріс кооперациясын дамыту мүмкін болады.

Зерттеу нәтижелері медицинада, электр көліктерінде, жаңартылатын энергия көздерін сақтау жүйелерінде қолданылуы мүмкін. Бұл жұмыс еліміздің ғылыми-техникалық әлеуетін арттырып, жасыл экономикаға көшу үдерісіне нақты үлес қосуы мүмкін.

Қорғауға ұсынылған негізгі қағидаттар:

1. Анатаз фазалы TiO_2 нанотүтіктері мен наноталшықтары 1,2–1,9 В потенциалдар диапазонында заряд-разряд процестерінің айқын шыңдарымен расталатын магний иондарының қайтымды интеркаляциясын қамтамасыз етеді, бұл олардың электродтық белсенділігін растайды және оларды магний-ионды батареялар үшін тиімді анодтық материалдар етеді.

2. TiO_2 анодтарының ең жоғары циклдік тұрақтылығы нанотүтікті морфологияда байқалады, ол 0,40 мА·сағ·$г^{-1}$ меншікті сыйымдылықпен және 50 циклдан кейін разрядтық сыйымдылықтың толық сақталуымен сипатталады. Ал наноталшықтарда (13,21 мА·сағ·$г^{-1}$) және нанотаяқшаларда (~380 мА·сағ·$г^{-1}$) сыйымдылық сәйкесінше 11,33% және 5,29%-ға дейін төмендейді, бұл белсенді аймақтардың деградациясы мен анатаздық тордың бұзылуынан туындайды.

3. Магнийді тұндырудың оңтайландырылған жағдайларында (i_0 = 0,665 А/м^2, D_{Mg2+} = 1,13·10^{-9} м^2/с, Е = -0,36, -0,3 В) токтың біркелкі таралуы қамтамасыз етіледі, бұл кезде терең нанотүтіктер (~850 нм) шамамен 80 мс-та, ал қысқа нанотүтіктер (450 нм) шамамен 40 мс-та толтырылады, бұл электродтың белсенді бетінің сақталуына және меншікті сыйымдылықтың артуына ықпал етеді.

Автордың жеке үлесі.

Ғылыми әдебиеттерді іздеу мен талдау, диссертациялық жұмыстың тәжірибелік және теориялық бөлімдерін орындап, диссертацияда келтірілген зерттеу нәтижелерін өңдеп, талдап, сараптауды, қорытындылауды және негізгі автор ролінде ғылыми мақала түрінде жариялауды автор өзі іске асырды.

Тәжірибелік нәтижелерді ұсыну.

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

1. XI Халықаралық Беремжанов атындағы химия және химиялық технология съезі – Алматы, Қазақстан, 2021 ж.
2. INESS - 2022, Астана, Қазақстан, 2022 ж.
3. Problems of Analytical Chemistry - Ташкент, Өзбекстан, 2023 ж.
4. Mediterranean Geosciences Union-2023, Ыстамбұл, Түркия, 2023 ж.
5. Mediterranean Geosciences Union-2024, Барселона, Испания, 2024 ж.

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

Диссертациялық жұмыс әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің, аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасының ғылыми-зерттеу жоспары бойынша және «Физика-химиялық зерттеу мен талдаудың әдістері орталығы» жобалары аясында орындалды.

Мемлекеттік гранттық қаржыландыру жобалары:

1) ИРН AP09260383 «Магний-иондық батареялар үшін қайтымды анодты жасау» 2020-2023 жж. (ғылыми қызметкер);

2) ИРН AP22686263 «Магний-ионды батареялардың анодтық материалының диффузиялық қасиеттерін жақсарту» 2024-2026 жж. (жоба жетекшісі) жобалары аясында орындалды.

Жарияланымдар.

Орындалған жұмыстардың нәтижелері 13 ғылыми жұмыста көрсетілген, оның ішінде: Web of Science дерекқорының Science Citation Index Expanded индексінде (бірінші және үшінші квартильдер) және Scopus дерекқорында CiteScore пайыздық көрсеткіші елуден кем емес диссертацияның ғылыми бағыты бойынша рецензияланған ғылыми басылымдардағы екі мақалада, тағы бір мақала рецензияда;

- ҚР БҒ министрлігінің БҒ саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда екі мақалада;

- халықаралық ғылыми симпозиумдар мен конференциялардың 8 материалы мен тезистерінің жинақтарында жарияланды.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі

Диссертация 123 бетте (қосымшаларды қоспағанда) ұсынылған және кіріспеден, 3 негізгі бөлімнен, қорытындыдан, 171 әдебиеттер тізімінен, 9 кестеден, 53 суреттен, 6 сызбадан тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1. Экологиялық таза және тұрақты энергия көздеріне сұраныс және аккумуляторлардың рөлі

Энергетикалық дағдарыстың тереңдеуі мен қоршаған ортаның ластануы жағдайында қазіргі қоғам екі өзекті мәселемен бетпе-бет келіп отыр: қазба отын көздерінің сарқылуы және атмосфераның ластануы [15-18]. 2023 жылғы Дүниежүзілік энергетикалық статистикалық шолу деректеріне сәйкес, 2022 жылы әлемдік бастапқы энергия тұтыну көлемі шамамен 620 эксаджоульге (ЭДж) жетіп, COVID-19 пандемиясынан кейінгі экономикалық қалпына келу мен геосаяси өзгерістерге байланысты айтарлықтай артқаны байқалды.

Энергия тұтыну құрылымын талдау қазба отындарының әлі де негізгі үлеске ие екенін көрсетеді: мұнай – шамамен 31%, табиғи газ – 24%, көмір – 26%. Сонымен қатар, жаңартылатын энергия көздері (күн, жел, су энергиясы және т.б.) айтарлықтай өсімді көрсетуде. 2022 жылы олардың үлесі әлемдік энергия тұтыну құрылымында шамамен 14%-ды құрады, ал 2010 жылдары бұл көрсеткіш 10%-дан төмен болған. Тек күн мен жел энергиясының өзі бір жыл ішінде тиісінше 14% және 10% өсім көрсетті. Бұл – дәстүрлі отын көздерінен экологиялық таза және жаңғырмалы энергия көздеріне көшу үдерісінің айқын көрінісі.

Осы өзгерістер аясында энергияны сақтау технологиялары – атап айтқанда, суперконденсаторлар, сутегі отын элементтері және аккумуляторлар – ерекше маңызға ие болуда [18]. Батареялар – энергияны сақтау технологияларының ішіндегі ең жетілген және кең қолданыс тапқан түрлерінің бірі. Олар электр көліктерінің дамуына, портативті электронды құрылғылардың тиімділігін арттыруға, сондай-ақ жаңартылатын энергия көздерін жалпы энергетикалық жүйеге енгізуге елеулі үлес қосады. Ғалымдардың пікірінше, аккумуляторлар электр энергиясын химиялық энергия түрінде тиімді сақтай алады және сенімді, ықшам әрі тұрақты қуат көзі ретінде ерекшеленеді. Қазіргі заманғы аккумуляторларға қойылатын негізгі талаптар: жоғары энергия тығыздығы, ұзақ қызмет ету мерзімі, қауіпсіздік, жеңіл салмақ және төмен өндірістік шығындар. Бұл қасиеттер оларды мобильді құрылғылар, электр көліктері мен резервтік қуат көздері үшін аса қажетті етеді [16-18].

1.2. Заманауи аккумуляторлық технологиялар

Соңғы жылдары аккумуляторлық жүйелерді дамыту негізінен қайта зарядталатын (екіншілік) энергия көздеріне бағытталып отыр. Бұл үрдіс экономикалық тиімділік пен экологиялық қауіпсіздікке деген сұраныстың артуымен тікелей байланысты. Әсіресе, электр көліктері (ЭК) саласында айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізілді, мұнда литий-иондық батареялар (ЛИБ) кеңінен қолданыс тапты. Мысал ретінде Tesla Model S және Model 3, BMW i-сериясы, Nissan Leaf, Mercedes-Benz Smart, сондай-ақ Қытайдың BYD

компаниясының өнімдері сияқты үлгілерді атауға болады. Бұлар батареялық көлік технологияларын сәтті коммерцияландырудың көрнекті мысалдары болып табылады. Сонымен қатар, қуат көзі ретінде токқа қосылатын гибридті көліктер мен толық электрлі қоғамдық көліктер аккумуляторлық технологиялардың әлемдік деңгейде енгізілуін жеделдетуде.

Жақында Чжимин Лю жетекшілік еткен зерттеу тобы FeS_2@C негізіндегі «сарыуыз-қабық» құрылымындағы анодты ұсынды. Бұл жүйе 100 циклден кейін 100 мА/г ток тығыздығында шамамен 511 мА·сағ/г тұрақты сыйымдылық көрсетті. Дегенмен, мұндай жүйелердің ұзақ мерзімді тұрақтылығын қамтамасыз ету және қызмет ету мерзімін арттыру – қазіргі таңда басты ғылыми мәселелердің бірі болып қалуда [19].

Li-S аккумуляторлары теориялық тұрғыдан өте жоғары меншікті сыйымдылыққа ие (~1675 мА·сағ/г), бұл қазіргі ЛИБ-тен бірнеше есе артық. Алайда олардың кеңінен қолданылуына кедергі келтіретін негізгі факторлар қатарында «шаттл эффектісі» (полисульфидтердің анод пен катод арасында миграциясы), көлемнің өзгеруі және күкірттің төмен өткізгіштігі бар.

Металл-ауа батареяларында анод ретінде литий, магний, алюминий немесе мырыш секілді металдар қолданылады. Литий-ауа аккумуляторларының теориялық энергия тығыздығы 11700 Вт·сағ/кг-ге дейін жетуі мүмкін. Алайда олардың циклдық өмірі шектеулі (<30 цикл), электролит тұрақсыздығы және катализаторлардың төмен тиімділігі сияқты айтарлықтай кемшіліктері бар.

Қазіргі таңда ЛИБ – сыйымдылық, қуат және циклдік тұрақтылық жағынан оңтайлы теңгерімді қамтамасыз ететін жетілген технология ретінде танылуда. Графит анодының меншікті сыйымдылығы шамамен 372 мА·сағ/г құрайды. Катодтық материалдар ретінде кеңінен қолданылатын қосылыстарға $LiFePO_4$ (~160 мА·сағ/г), жоғары энергиялы $LiNi_{0.8}Co_{0.15}O_2$ (~180 мА·сағ/г), сондай-ақ никель-марганец-кобальт негізіндегі жүйелер жатады. Алайда электр энергиясына деген сұраныстың үздіксіз артуы ЛИБ өндірісінің өсуіне алып келуде. Бұл өз кезегінде литий, кобальт және басқа да сирек элементтердің шектеулі қорларына байланысты жаңа күрделі мәселелер туындатады. Болашақта бұл шикізаттардың тапшылығы мен бағасының өсу қаупі бар.

Соңғы жылдары зерттеушілер литийдің шектеулі табиғи қоры мен бағасының өсу ықтималдығына байланысты кең таралған әрі арзан элементтерге негізделген «пост-литий» аккумуляторлық жүйелерді дамытуға ерекше көңіл бөлуде [20]. Атап айтқанда, натрий (Na), калий (K), магний (Mg), кальций (Ca), мырыш (Zn) және алюминий (Al) секілді элементтер перспективалы балама ретінде қарастырылуда. Бұл элементтердің жер қыртысындағы таралуы кең, бағасы төмен және экологиялық қауіпсіздігі жоғары, сондықтан оларды энергия сақтау құрылғыларында қолдану экономикалық және стратегиялық тұрғыдан тиімді.

Осы баламалардың ішінде натрий-иондық батареялар қазіргі таңда ең зерттелген және технологиялық тұрғыдан дамыған жүйелердің бірі саналады. Олар литий-иондық батареяларға ұқсас принциппен жұмыс істейді, жоғары кернеуді (>3 В) және жақсы сыйымдылықты сақтауды қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, олар литийге қарағанда арзанырақ әрі табиғатта кең таралған. Алайда, натрий иондарының үлкенірек ион радиусы (1,02 Å) мен массасы оның диффузиясын қиындатады, бұл батареяның энергия тығыздығы мен заряд/разряд тиімділігінің төмендеуіне әкеледі.

Салыстырмалы түрде алғанда, магний-иондық батареялар бір зарядқа екі валентті Mg^{2+} ионын қолдану арқылы энергия тығыздығының жоғары болуымен ерекшеленеді. Магний-иондық батареялар 2208 мА·сағ/г дейінгі теориялық салмақтық және шамамен 3833 мА·сағ/см^3 көлемдік сыйымдылықпен ерекшеленеді. Сонымен қатар, магний аноды дендрит түзбейтіндіктен, Mg-фольгасын анод ретінде тікелей қолдануға болады. Бұл қауіпсіздікті едәуір арттырады. Бұл себептерге байланысты, магний-иондық батареялар теориялық және қолданбалы тұрғыда натрий-иондық жүйелерге қарағанда анағұрлым әлеуетті жүйе ретінде қарастырылуда.

Алайда Mg^{2+} иондарының дәстүрлі катод материалдарына интеркаляциялану қиындығы олардың коммерциялық қолданылуын шектеп отыр. Сондықтан бұл бағыттағы зерттеулер анодтық және катодтық материалдармен қатар, электролит жүйелерін жетілдіруге бағытталуы қажет.

2016 жылы Сяоци Сан және оның әріптестері тиошпинель құрылымындағы катод ұсынып, ол C/5 жылдамдығында 190 мА·сағ/г сыйымдылық көрсетіп, 40 цикл бойы тұрақтылығын сақтады. Зерттеулер көрсеткендей, титан негізіндегі катод материалдары 33 мА/г ток тығыздығында 50 циклдан кейін 125 мА·сағ/г өнімділік көрсетті. Бұл олардың магний-иондық жүйелер үшін перспективалы материал екендігін дәлелдейді [21].

Кесте 1 – Сілтілі (жер) иондық батареялар үшін литий, натрий және магнийдің салыстырмалы қасиеттері [18, 19]

Параметр	Литий	Натрий	Магний
Катион радиусы (Å)	0,76	1,02	0,72
Атомдық масса (г моль$^{-1}$)	6,9	23,0	24,3
E (V ССЭ салыстырғанда)	−3,04	−2,71	−2,37
Карбонат құны ($/тонна)	~6000	~150	~1000
Металлдық сыйымдылық (мА сағ г$^{-1}$)	3862 (Li^+)	1166 (Na^+)	2205 (Mg^{2+})
Металлдық сыйымдылық (мА сағ см$^{-3}$)	2046	1129	3833
Таңдаулы координация	Октаэдрлік және тетраэдрлік	Октаэдрлік және призмалық	Октаэдрлік

Жалпы, жоғары вольтты және жоғары өнімді магний жүйелерін дамыту энергия тығыздығы бойынша заманауи литий-иондық жүйелермен бәсекелесуге мүмкіндік береді. Магний батареялары литий жүйелерімен салыстырғанда энергия мен қуат тығыздығы жағынан артта қалуы мүмкін, бірақ олардың қауіпсіздік, қолжетімділік және қоршаған ортаға зиянсыздық сияқты маңызды артықшылықтары оларды болашақ энергия сақтау жүйелері үшін әлеуетті үміткер етеді.

1.2.1 Қайта зарядталатын Mg батареялары

Энергия – заманауи қоғамның дамуындағы негізгі қозғаушы күштердің бірі. Электр көліктерінің, тұрмыстық және өнеркәсіптік портативті құрылғылардың кеңінен таралуы энергияны тиімді сақтай алатын, ұзақ қызмет ететін және қоршаған ортаға зияны аз аккумуляторлық жүйелерге деген сұранысты күрт арттырды. Сонымен қатар, жаңартылатын энергия көздерінің дамуы – көмірсутек отындарына тәуелділікті төмендету жолындағы маңызды қадам болып отыр. Бұл жағдай энергия сақтау құрылғыларының экологиялық тұрақтылығы мен қолжетімділігіне қойылатын талаптарды күшейтті.

Осы талаптарға сәйкес, қайта зарядталатын батареялар жоғары энергия және қуат тығыздығын, ұзақ циклдік тұрақтылықты, кең температуралық жұмыс диапазонын және техникалық қызмет көрсетуге жеңіл, арзан әрі уытсыз компоненттерден тұруы қажет. Бұл критерийлер тұрғысынан қарастырғанда, магний-иондық батареялар (МИБ) болашақ энергия сақтау жүйелерінің әлеуетті үміткерлері ретінде ерекшеленеді.

Қайта зарядталатын МИБ ЛИБ, НИБ-ге ұқсас және сондай-ақ төрт маңызды бөліктен тұрады: оң электрод, теріс электрод, электролит және сепаратор (Сурет 1). Бұл элементтердің МИБ-дегі маңыздылығы МИБ электрхимиялық сипаттамаларының олардың физика-химиялық қасиеттеріне толық тәуелділігіне негізделген. Ең дұрысы, МИБ үшін катодты материалдар келесі сипаттамалар бойынша таңдалады: магний иондарын интеркалациялау/деинтеркалациялаудың қайтымды қабілеті, электролиттердегі жақсы тұрақтылық, төмен баға және жоғары энергия тығыздығы. Катод ретінде негізінен оксидті шпинельдер, оливин қосылыстары $MgMSiO_4$ (M = Mn, Co, Fe), Шеврель $Mg_xMo_6T_8$ фазалары (T = S, Se, Te), оксидті материалдар қолданылады [23].

Жақсы МИБ анодтық материалдарының келесі сипаттамалары болу қажет: (1) оның блоктарының әрқайсысы үлкен көлемдегі магний иондарын қайтымды ұстап, ол жоғары меншікті сыйымдылыққа (мАсағ $г^{-1}$), сондай-ақ көлемдік сыйымдылыққа (мАсағ $см^{-3}$) ие болу керек; (2) оның жұмыс кернеуі төмен болуы керек; (3) ол электролитпен әрекеттескенде ерімеу немесе химиялық реакцияға түспеуі керек; сонымен қатар, (4) ол арзан, экологиялық таза және электронды және иондық өткізгіштігі жоғары болуы керек. Анод ретінде келесі материалдар қолданылады: металдық магний, оксидті материалдар, металаралық қосылыстар және 2D материалдар [24].

МИБ-дағы электролиттер магнийді қайтымды тұндырыла алатын жоғары иондық өткізгіштікке ие болуы керек. Сулы, қатты және сусыз органикалық электролиттерді қолданатын зерттеулер жетерлік [4, 22, 24].



Сурет 1 – Қайта зарядталатын магний батареясының сызбалық көрінісі [28]

МИБ сондай-ақ электрондар мен иондарды тасымалдаумен байланысты болатын электрхимиялық реакциялардан өңделген энергияның арқасында жұмыс істейді. Разряд процесі сыртқы контур бойымен тотығу-тотықсыздану реакциялары кезінде түзілетін электрондардың қозғалысы есебінен жүзеге асады. Зарядтау процесі кезінде электродтардың ішінде қайтымды электрхимиялық реакциялар нәтижесінде түзілетін электрондардың жинақталуы жүреді. Разряд кезінде анодтан шығатын магний иондары электролит арқылы диффузияланып, катодтың құрылымына химиялық түрде енеді. Осыған байланысты МИБ қайтымдылығына бірнеше факторлар әсер етеді, мысалы, электролитпен басқарылатын диффузия жылдамдығы, интеркаляция/деинтеркалация кезіндегі материалдар құрылымының тұрақтылығы.

Қайта зарядталатын магний батареяларын дамытудағы негізгі қиындықтардың бірі магнийдің қайтымды тұндырылуын қолдайтын электролиттік ерітінділерді жасау болып табылады. Сондай-ақ жеткілікті иондық өткізгіштік, магний иондарының сәйкес концентрациясы және кең электрхимиялық терезе сияқты басқа қасиеттер қажетті болып табылады.

Сондықтан, батареяның қайтымды айналымын тоқтататын, металл магний бетінде блоктау қабатын құрып, электродтардың пассивациясына алып келетін қарапайым электролиттердің (TFSI, ClO_4, PF_6) іргелі зерттеулерін жүргізу қажет.

1.2.2 Магний-ионды батареялардағы электролиттер, еріткіштер және сепараторлар

Электролиттер магний-ионды батареяларда (МИБ) иондарды тасымалдауда шешуші рөл атқарады. 2-суретте көрсетілгендей, идеалды электролит келесі қасиеттерге ие болуы тиіс: қайтымды тұндыру және еріту мүмкіндігі, жоғары иондық өткізгіштік, кең электрхимиялық терезе, сонымен

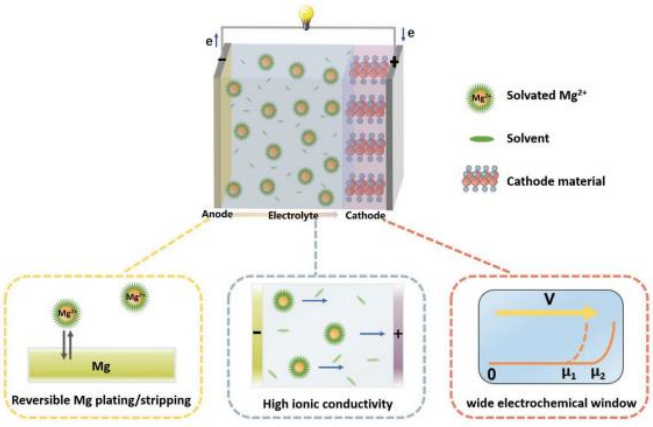
қатар термиялық тұрақтылық, төмен ұшқыштық және улы болмауы сияқты қауіпсіздік талаптарына толық сай келуі қажет [29].

Фазалық күйіне қарай электролиттер сұйық және қатты болып бөлінеді. Сұйық электролиттер өз кезегінде үш негізгі топқа бөлінеді:

- Гриньяр негізіндегі электролиттер (мысалы, EtMgCl-THF): жоғары кулондық тиімділікпен ерекшеленеді, бірақ олардың төмен анодтық тұрақтылығы мен жоғары реактивтілігі қолданылуын шектейді.
- Борқұрамды электролиттер (мысалы, $Mg(BH_4)_2$): эфир еріткіштерінде төмен анодтық тұрақтылық пен ерігіштік көрсетеді.
- $Mg(HMDS)_2$ негізіндегі электролиттер**:** кең электрхимиялық диапазонмен және жақсы қайтымды жұмыс қабілеттілігімен ерекшеленеді, алайда синтезі қымбат және ылғалға сезімтал.

MACC (Magnesium-Aluminum Chloride Complex) типтес электролиттер бастапқыда үлкен үміт тудырғанымен, анодпен ұзақ тұрақтану уақыты және катод материалдарымен коррозиялық әрекеттесуі олардың кеңінен қолданылуын шектейді [29].

Соңғы жылдары $Mg(TFSI)_2$ негізіндегі электролиттер үлкен қызығушылық тудырып отыр. Олар жоғары термиялық және электрхимиялық тұрақтылыққа ие (3,4 В дейін Mg/Mg^{2+} қатысты), жақсы ерігіштік көрсетіп, кейбір эфир еріткіштерінде жоғары иондық өткізгіштікке ие. Дегенмен, $TFSI^-$ аниондары мен Mg аноды арасындағы пассивті қабат түзілуі нәтижесінде иондардың тасымалдануы тежеледі, ал Mg тұндыру және еріту процесінде жоғары асып кеткен потенциал (2,0 В-тан жоғары) байқалады [2, 27]. Иондық өткізгіштікті арттыру мақсатында қосымша еріткіштер ретінде жоғары термиялық тұрақтылыққа ие этиленкарбонат (EC) және төмен тұтқырлықты диметилкарбонат (DMC) қолдануға болады. Мұндай еріткіш жүйелері магний негізіндегі энергия көздерінде бірқатар зерттеулерде қолданылғаны белгілі [28-30].



Сурет 2 – Қайта зарядталатын МИБ қолданылатын идеалды электролиттің сызбанұсқасы [34]

Органикалық еріткіштерді электролит құрамына енгізу тек литий-ионды батареялар (ЛИБ) үшін ғана емес, сонымен қатар басқа да перспективалы иондық аккумулятор жүйелері үшін де белсенді зерттелуде. Теориялық және тәжірибелік зерттеулер нәтижелері көрсеткендей, органикалық еріткіштер келесі негізгі талаптарға сай болуы тиіс [35]. Біріншіден, еріткіштің диэлектрлік өтімділігі 15-тен жоғары болуы қажет, себебі бұл электролиттегі тұздың толық диссоциациясын қамтамасыз етеді және иондардың ассоциациялануын шектейді. Сонымен қатар, еріткіш төмен тұтқырлыққа ие болуы керек, бұл иондардың қозғалыс жылдамдығын арттырады. Одан бөлек, кең температуралық диапазонда сұйық күйін сақтауы (яғни, төмен балқу және жоғары қайнау температурасына ие болуы), анодтық және катодтық электродтармен жұмыс істеген кезде электрхимиялық тұрақтылық танытуы қажет. Экологиялық және техникалық талаптарға сәйкес, органикалық еріткіштер улы болмауы, қауіпсіз және өндірістік тұрғыда тиімді болуы шарт.

Кеңінен зерттеліп жатқан негізгі органикалық еріткіштер қатарына этиленкарбонат (EC), пропиленкарбонат (PC), диметилкарбонат (DMC), диэтилкарбонат (EMC), диметоксиэтан (DME), диглим және триглим жатады. Бұл еріткіштерді бағалауда олардың донорлық және акцепторлық қасиеттері айрықша рөл атқарады, себебі бұл көрсеткіштер электролиттің жалпы электрхимиялық тұрақтылық терезесін анықтайды.

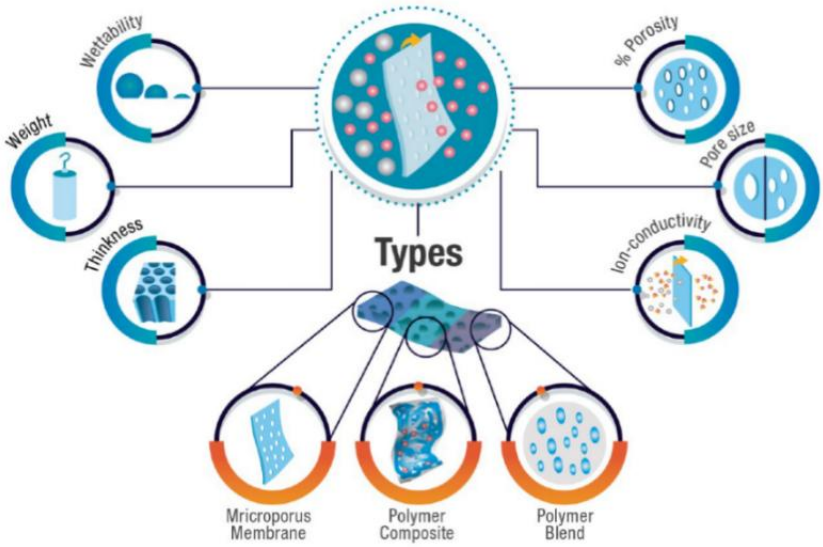
Алайда бірде-бір органикалық еріткіш барлық қажетті қасиеттерді толықтай қамтамасыз ете алмайды. Сондықтан, практикада жиі қолданылатын тиімді тәсіл – әртүрлі еріткіштерді араластыру. Мысалы, EC:DME немесе EC:DMC сияқты қоспалар оң нәтижелер береді. Осы зерттеу аясында электролиттік орта ретінде EC мен DMC-нің 1:1 қатынастағы қоспасы пайдаланылды, бұл жүйе иондық өткізгіштік пен тұрақтылықты оңтайландыруға мүмкіндік берді.

Сепаратор – бұл анод пен катодты бір-бірінен физикалық бөліп тұратын және иондардың еркін қозғалысына мүмкіндік беретін кеуекті мембрана [36][. Оның негізгі қызметі – қысқа тұйықталуды болдырмау және электролиттің ішінде иондардың тасымалын қамтамасыз ету.

Жоғары сапалы сепаратор келесі қасиеттерге ие болуы тиіс:

- Жоғары иондық өткізгіштік;
- Жақсы механикалық және термиялық тұрақтылық;
- Оптималды кеуектілік пен ылғал сақтау қабілеті;
- Химиялық инерттілік және батарея ішіндегі компоненттермен реакцияға түспеуі (Сурет 3).

Қазіргі таңда полиолефинді негіздегі (PP, PE) сепараторлар жиі қолданылады, алайда магний-ионды жүйелер үшін бейорганикалық қосымшалар (мысалы, MgO немесе SiO_2) сепараторлардың термиялық тұрақтылығын арттыру және Mg^{2+} иондарының өтуін жеңілдету мақсатында қолданылуда [37].



Сурет 3 – Сепаратор сипаттамалары [37]

Сонымен қатар, металл магнийді Mg иондары енгізілген типтегі анодқа ауыстыру арқылы кернеуді арттыруға болатын мүмкіндік бар. Осылайша, Mg металл анодының бетінде пассивті қабаттың пайда болуын алдын алуға болады. Магний иондары енгізілетін типтегі анодтар дендрит мәселелерін болдырмау үшін литий-ионды батарея технологиясында да кездеседі [35-37].

1.3 Магний-ионды батареяларға арналған анодтық материалдар

Жоғарыда айтылғандай, магний-ионды батареялардағы (МИБ) анод ретінде металлдық магнийді (Mg) қолдану бірқатар артықшылықтарға ие болғанымен, бұл материалдың практикалық қолданылуы мен коммерциялық тұрғыда кеңінен енгізілуі белгілі бір қиындықтарға тап болуда [41]. Әдебиеттерде жиі атап көрсетілетін артықшылықтардың бірі – литиймен салыстырғанда магнийдің дендрит түзілуіне бейімділігінің төмендігі, бұл оның қауіпсіздік деңгейін жоғарылатады [42].

Алайда, бұл тұжырымдар көбінесе салыстырмалы түрде төмен ток тығыздығы және арнайы таңдалған электролиттік жүйелер жағдайында алынған нәтижелерге негізделгенін ескеру қажет. [43] зерттеуінде авторлар магний электртұндыруын кең ток диапазонында жүргізіп, нәтижесінде дәстүрлі түсініктерге қарама-қайшы түрде, литийлік аналогтарға ұқсас, бірақ құрылымдық қаттылығы жоғары магний дендриттерінің қалыптасуын байқаған. Бұл дендриттер, әсіресе полимер негізіндегі сепараторларды зақымдау арқылы, батареяның ішкі қысқа тұйықталуына, тіпті жануына әкелуі мүмкін екені [43], [44] еңбектерде көрсетілген.

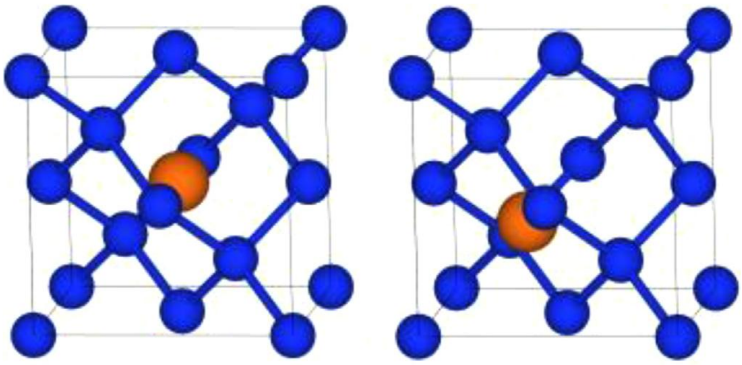
Осыған байланысты, металлдық магний анодына балама ретінде магний иондарын (Mg^{2+}) интеркаляциялай алатын жаңа анодтық материалдарды зерттеу өзекті міндетке айналуда. Мұндай балама анодтар МИБ-тің қауіпсіздігі мен тұрақтылығын арттырып, энергия тығыздығын да

жоғарылатуы мүмкін. Бұл бағытта магнийді интеркаляциялайтын материалдар ретінде карбон негізіндегі композиттер, метал оксидтері мен сульфидтері, сонымен қатар органикалық және полимерлі құрылымдар белсенді түрде зерттелуде. Төменде қазіргі уақытта перспективалы деп танылған бірнеше анодтық материалдар қарастырылған.

1.3.1 Металдар және олардың құймалары (XIV топ элементтері Si, Ge, Sn и Pb)

Металл негізіндегі анодтар - бұл Mg/Mg^{2+} салыстырғанда 0,3 В төмен кернеуде жұмыс істеу қабілеті бар, Zintl фазалары түріндегі XIV топ элементтері бар Mg құймалары. Негізінен магний иондары Si, Ge, Sn және Pb анодтарына электрхимиялық жолмен енгізіледі. Мұндай анодтарда блоктаушы беттік қабаттың пайда болу ықтималдығы төмен, өйткені құймалардағы Mg оң заряд алады және оның реакцияға қабілеттілігі сәйкесінше төмендейді. Осыған байланысты бұл типтегі анодтар Mg тұзы мен еріткіштен тұратын қарапайым электролиттермен үйлесімді [45].

Металл негізіндегі анодтық материалдар ЛИБ-де жақсы нәтиже көрсетті, литий үшін Si электродының меншікті сыйымдылығы 4400 мАсағ/г дейін жетті. МИБ-дегі металл анодтарының қабілеті әлі де зерттелу үстінде. Si, Ge және Sn алмас құрылымы екі моль Mg атомдарын қамтуы мүмкін. 4-суретте екі ықтимал тор орындарының арасында орналасуы мүмкін 1 моль анодтық материалдың енуі көрнекі түрде көрсетілген. Сонымен қатар, Mg элементі бар Si, Ge және Sn фазалық диаграммалары бір-біріне ұқсас және тек бір ғана интерметалдық қосылыс Mg_2X (X = Si [46], Ge [47], Sn [48] көрсетеді.



а ә

Сурет 4 – Ge, Si және Sn (көк) [49] электродтарына тетрагональды (а) және гексоганальды (ә) Mg енгізу орындары (қызғылт сары)

I. Malyi және оның әріптестері DFT есептеулері негізінде Ge, Si және Sn анодтарының жоғары энергия тығыздығы потенциалын талдауға тырысты. Осы элементтердің ішінде кремний Mg сақтау үшін жоғары меншікті сыйымдылық (3817 мА·сағ·$г^{-1}$) және орташа енгізу кернеуі (Mg-мен салыстырғанда w0,15 эВ) бойынша жақсы қасиеттер көрсетті. Бірақ Sn және

Ge төменгі тор кеңеюімен (тиісінше w120% және w178%) және диффузиялық кедергілермен (бір Mg диффузиясы үшін сәйкесінше w0,50 және w0,70 эВ) назар аударды. Сондықтан Ge және Sn негізіндегі материалдар жоғары сыйымдылықты көрсететін анодтар ретінде өте қолайлы [49]. МИБ үшін жоғары энергия тығыздығы бар анодтық материалдар бір уақытта бірнеше маңызды сипаттамаларды біріктіруі керек, яғни төмен Mg^{2+} енгізу/шығару кернеулерін және жоғары сыйымдылықты көрсете отырып, жалпы электролиттермен үйлесімді болуы керек. N. Singh және басқа авторлар өз мақалаларында Sn анодының жоғары сыйымдылық (903 мАч·г$^{-1}$) және төмен Mg^{2+} енгізу/шығару кернеуі (таза Mg-ге қатысты +0,15/0,20 В ток күші 0,002 С кезінде) сияқты қажетті сипаттамаларды көрсету қабілетін ұсынды. Олар сонымен қатар, гальваностатикалық циклдің алдын ала деректерінен Sn анодының сыйымдылығын дұрыс жағдайларда Mg-иондық аккумуляторлар үшін толығымен пайдалануға болатынын болжайды. [46, 47] жұмыста Sn ұнтағынан дайындалған қабыршақты анодты материал да 334 мА·сағ·г$^{-1}$ болатын жоғары қайтымды өнімділікті қамтамасыз ету мүмкіндігіне ие. Сонымен қатар, 50-ші циклде 76% сыйымдылықтың сақталуы оның жақсы циклдік тұрақтылығын көрсетеді, бірақ бөлшектердің аморфизациясы да байқалды. Таза Mg және Sn ұнтақтарын шарикті диірменмен араластыру арқылы механикалық легирлеу арқылы синтезделген Mg_2Sn массасы Mg-мен салыстырғанда 0,2 В-та Mg^{2+} қайтымды электрхимиялық енгізу/шығару көрсетті.

Д. Нгуен мен С. Сонг [46] 270 мАч·г$^{-1}$ разрядтау қабілетін қамтамасыз ететін Mg_2Sn аноды және PhMgCl/THF электролиті бар жартылай элементін жасады. Наноқұрылымды Sn анодының магниттелу кинетикасының жылдамдығын арттыру үшін Asl және әріптестері [51] Mg_2Sn-нен Sn-ге түрлендіру кезінде ұнтақтау әдісін ұсынды. Нәтижесінде 10-нан 50 нм-ге дейінгі сипаттамалық өлшемдері бар β-Sn нанобөлшектері, сондай-ақ 150 цикл (C/5 және C/2 кезінде, сәйкесінше) 300 және 170 мА·сағ·г$^{-1}$ сыйымдылығын сақтайтын нанокеуекті Sn құрылымдары алынды.

Парент және т.б. [52] сондай-ақ наноөлшемді Sn бөлшектерін (<33 ± 20 нм) Mg қайтымды сақтау үшін жоғары өнімді анодтар ретінде пайдалануға болады деп санайды. Бұл жұмыста Sn нанобөлшектерін алу үшін электрхимиялық конденсация әдісі қолданылады. Магнизиация кезінде магний иондары β-$Sn_{1.27}Sb$ торына еніп, Sn атомдарын қайтымсыз ауыстырады. Сонымен қатар, келесі заряд-разряд циклдерінде алынған таза Sn қосалқы бөлшектері магний иондарын қайтымды жинақтай алады. Магний құймаларының ішінде Mg_2Pb ең жоғары көлемдік теориялық сыйымдылыққа (2300 А·сағ/л) және ең жоғары энергия тығыздығына ие.

Тот баспайтын болаттан жасалған дискілік электродқа Pb шашырату арқылы алынған анод 450 мА·сағ/г қайтымды сыйымдылықты көрсетті, бұл қорғасын ұнтағынан жасалған анодтан (275 мА·сағ/г) айтарлықтай жоғары. Айта кету керек, Pb электродының бетінде электролиттің ыдырауы байқалды.

МИБ-де Pb анод ретінде пайдаланғанда электролит тұрақтылығы үлкен рөл атқарады [53].

Сондай-ақ, МИБ үшін анодтық материал ретінде Bi мүмкіндіктерін де атап өтуге болады. Bi теориялық меншікті сыйымдылығы 3783 мА·сағ·см$^{-3}$, Bi анодтары жақсы кинетикалық сипаттамаларға ие және салыстырмалы түрде төмен тотықсыздану/тотығу потенциалына ие, бұл оны Sn-ден кем емес перспективті етеді. Сонымен қатар, Bi анод жақсы цикл тұрақтылығын көрсетті, 100 циклде меншікті сыйымдылығы 222 мА·сағ·г$^{-1}$ тең болды [54]. Бірақ Mg_3Bi_2-ге толық түрлендіру кезінде көлемдік кеңею (95,3%) есебінен цикл кезінде Bi анодының сыйымдылығының төмендеуі байқалады. Сондай-ақ жақында МИБ анодты материал ретінде висмут пен қалайыға жүргізілген зерттеулерде бұл материалдардың әлі де төмен жылдамдық сипаттамаларын және цикл кезінде сыйымдылықтың тез азаюын көрсетеді [55]. Мысалы, қалайы C/20 жылдамдықпен (20 сағатта разряд) оның теориялық сыйымдылығының ~20% ғана алынды, ал сыйымдылығы тез төмендеп кетті [49]. Кулон мәселелері негізінен электродтағы Mg иондарының баяу қатты фазалы диффузиясына және Mg қосу/шығару процестері кезінде үлкен көлемнің ұлғаюына/азаюына байланысты болып келеді. Осыған байланысты бұл зерттеулер әлі де айтарлықтай жақсартулар мен құрылымдық оңтайландыру талап етеді.

Соңғы бірнеше онжылдықта наноқұрылымды материалдар алу ЛИБ қолданылатын электродтық материалдардың иондық диффузия мен құрылымдық тұрақтылығын жақсартуда үлкен жетістіктер көрсетті. Шао және оның әріптестері [56] гидротермиялық процесс арқылы наноқұрылымды Bi анодын жасау арқылы бұл мәселеден шығудың жолын тапты, ол МИБ үшін жоғары тиімді анод материалы болып шықты. Себебі Bi нанотүтіктері жоғары қайтымды меншікті сыйымдылық (350 мА·сағ·г$^{-1}$ Bi немесе 3430 мА·сағ/см^3 Bi), тамаша цикл тұрақтылығы және жоғары кулон тиімділігі (бастапқыда 95% және кейін 100% өте жақын) сияқты жақсы нәтижелерді көрсетеді. Нанотүтіктер Mg^{2+} иондарының диффузия ұзақтығын тиімді түрде қысқартатыны белгілі. Liu және т.б. [57] МИБ анод материалдары ретінде басқа наносым құрылымын пайдаланды. Bi наноөткізгіштер де жақсы нәтиже көрсетті: 10 циклден кейін кулон тиімділігі 100%-ға дейін жетеді, ал 100 циклден кейін C/2 жылдамдықпен қайтымды сыйымдылық 207 мА·сағ/г құрайды. Алайда, бұл жағдайда наноматериалдардың жоғары құны және күрделі синтезі сияқты кемшіліктер кездеседі.

1.3.2 Енгізу типтегі қатпарлы материалдар

Зерттеушілер құйма анодтардағыдай магниттеу/магнитсіздену процесі кезінде күрделі фазалық түрлендірулерді болдырмау үшін енгізу типті анодтық материалдарды ұсынды. Бірнеше ғылыми топтар өз назарын магний иондарының көміртегі материалдарына интеркалациялану/деинтеркалациялануына аударды. Көміртекті

материалдардың өкілдерінің бірі графит Li^+, Na^+, K^+ және Mg^{2+} иондық батареялар үшін қол жетімді анод болып табылады. [54, 55]. Бірақ Mg^{2+} иондарының графитке қосылуына олардың арасындағы әлсіз химиялық байланыстар кедергі жасайды. Д. Ким және оның әріптестері магний иондарын диэтиленгликоль диметил эфирі (DEGDME), 1,2-диметоксиэтан (DME), этилен карбонаты (EC) және диметилкарбонат (DMC) сияқты сызықты эфир еріткіштерімен графитке коинтеркалациялауға тырысты. Байланыс энергиясының есептеулері бойынша DEGDME көмегімен коинтеркалация сәтті жүргізілетіні анықталды, магний иондарымен байланыс энергиясы 10,05 эВ болды [56].

Маеда және Тузен диметил сульфоксидте (DMSO) ерітілген $MgCl_2$ комбинациясында жоғары бағдарланған пиролитикалық графитті (HOPG) қолданды және Mg^{2+} HOPG-ге қайтымды электрхимиялық қосылуын тапты. Бұл жұмыста екі валентті Mg иондарын адсорбциялау үшін дефектісі бар графен мен графен аллотроптары пайдаланылды. 25% дивакантық дефекттер бар графеннің теориялық сыйымдылығы 1042 мА·сағ·$г^{-1}$ дейін. Лим және басқалар [57] жақсы циклденуін көрсететін 3D макрокеуекті графит көміртекті нанотқсеніштерін ұсынды. Құрамында көміртегі бар материалды пайдаланған кезде электролитті пайдалану жеңілдетіледі, бірақ төмен меншікті заряд және қысқа цикл орын алады, бұл реакцияда (1) көрсетілгендей, еріткіш молекулаларының (еріту) бірге ену процесіне байланысты болуы мүмкін

$$Mg^{2+}(solv)_y + 2e^- + C_n \Leftrightarrow Mg(solv)_y C_n \quad (1)$$

Сондықтан электрод материалының өмірлік циклін жақсарту қажеттілігі туындайды. Осыған байланысты Чен және т.б. [58] ҚМБ анод материалы ретінде $Na_2Ti_3O_7$ дайындады. Бірінші магнезиация процесі кезінде Mg реакция (2) бойынша $Na_2Ti_3O_7$ құрамындағы Na позицияларының жартысын ауыстырады. Осыдан кейін Mg мөлшерінің жартысы қайтымды түрде енгізіліп, реакция (3) арқылы алынуы мүмкін.

$$Na_2Ti_3O_7 + Mg^{2+} + e^- \rightarrow MgNaTi_3O_7 + Na^+ \quad (2)$$

$$MgNaTi_3O_7 \leftrightarrow Mg_{0,5}NaTi_3O_7 + 0,5Mg^{2+} + e^- \quad (3)$$

$Na_2Ti_3O_7$ 20 мА·$г^{-1}$ ток кезінде 100-ден астам цикл үшін 78 мА·$сағ^{-1}$ (теориялық сыйымдылығы 88 мА·сағ·$г^{-1}$) қайтымды сыйымдылықты қамтамасыз етеді. 1000 мА·$г^{-1}$ ток кезінде қайтымды қуат 40 мА·сағ·$г^{-1}$ болды, бұл оның жақсы өнімділігін көрсетеді. Сондай-ақ, $MgNaTi_3O_7$/Mg-$Mg(ClO_4)_2$ - диглим/V_2O_5 тұратын МИБ 53 Вт·$кг^{-1}$ энергия тығыздығын қамтамасыз етті. [59] жұмыста $Mg(AlCl_2BuEt_2)_2$/THF негізіндегі электролит көмегімен Mg және $Li_4Ti_5O_{12}$ электродтарынан батарея жиналды. 15 мА·$г^{-1}$ ток кезінде сыйымдылығы 175 мА·сағ·$г^{-1}$ болды. Зарядтау процесінде $Li_4Ti_5O_{12}$ 8а

позицияларынан Li атомдары алынды, содан кейін разряд кезінде Mg атомдары осы бос орындарға кірді. Кейбір Mg атомдары бұрын сипатталған 16c позицияларын алды. Сонымен қатар, жүйеге LiCl қосылған кезде 500 циклден астам циклге 0,01% сыйымдылықтың аздап төмендеуімен қайтымды сыйымдылықтың 50 мАсағ $г^{-1}$-ден 175 мАсағ $г^{-1}$-ге дейін айтарлықтай артуы байқалды [60]. Цзэн және басқалары [61] Li_3VO_4 бірінші рет МИБ үшін басқа енгізу түріндегі анод ретінде сынады. Бірақ бұл электрод материалы жақсы интеркалация қасиеттерін көрсетпеді. Бұл мәселені шешу үшін Цзэн және басқалары Li_3VO_4/C мезокеуекті қуыс шарларды пайдалана алды, бұл бірінші цикл үшін сыйымдылықты 318 мА·сағ·$г^{-1}$ дейін арттырды және 15-ші циклде 57% үнемдеді. Сондай-ақ қара фосфорды қолданғанда жоғары өнімділікті, жоғары өнімділікті алуға болады [62]. Бұл материалдардағы Mg^{2+} иондарының баяу диффузиялық кинетикасы ғалымдарды МИБ үшін перспективалы анодтық материалдарды зерттеуге итермеледі [63].

1.3.3 TiO_2 анод материалы туралы жалпы мәліметтер

TiO_2 керемет қасиеттеріне байланысты әртүрлі салада қолданыс тапты. Атап айтқанда, автомобиль жасау, тамақ өнеркәсібі, косметика, химиялық ток көздері және т.б. сияқты көптеген салаларда шикізат болып табылады. Сонымен қатар, TiO_2 екі валентті Mg^{2+} иондарының электрод торларымен поляризациялық әсерін төмендететін материалы болып табылады. Ол магний иондық батареяларда қолданылатын көпвалентті иондардың қайтымды интеркалациясына қол жеткізуге көмектесе отырып, литийден кейінгі технологияны жүзеге асыруға қол жеткізеді.

Титан оксидінің жеке қасиеттеріне тоқталатын болсақ, жер қыртысында титан (8-орын) кеңінен таралған, өйткені ол тау-жыныстарын құрайтын элемент. Титан оксиді улы емес, тұрақты және арзан, әрі оңай синтезделетін титан қосылыстарының бірі [64]. Сонымен қатар, ұзақ мерзімді циклдік тұрақтылық, экологиялық қауіпсіз, төмен шығындар, жақсы теориялық меншікті сыйымдылығы 335 мА·сағ·$г^{-1}$ және әртүрлі құрылымдық сияқты артықшылықтары бар [65-67].

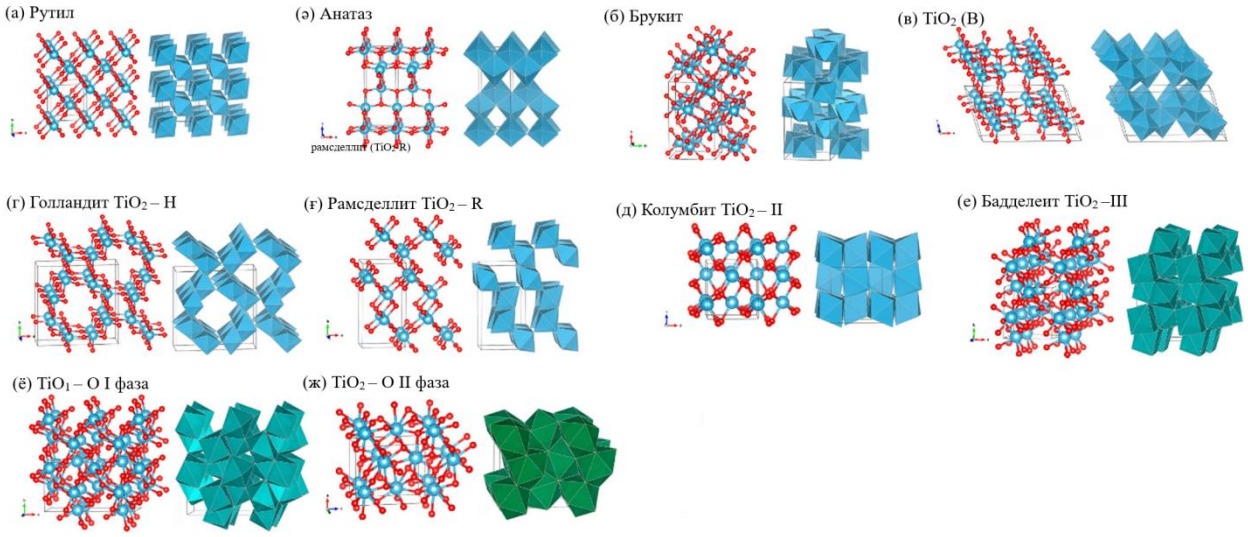
Жалпы титан оксидінің 12 полиморфтары анықталды, оның ішінде 4 табиғи фаза, 3 синтезделген метастабильді фаза және 5 жоғары қысымды формалары бар (Кесте 2) [68]. Анатаз (тетрагональды, кеңістіктік топ: $I4_1/amd$), рутил (тетрагональды, $P4_2/mnm$) және брукит (орторомбты, *Pbcv*) табиғатта кездеседі және жасанды жолмен де синтездеуге болатын TiO_2-нің ең көп таралған үш фазасы болып табылады. Сонымен қатар, үш метастабилді фазалар, қола тәрізді пішін, (TiO_2 (B), моноклиникалық, *C2/m*), рамсделлит тәрізді түрі (TiO_2 (R), орторомбты, *Pbmn*) және голландит тәрізді форма (TiO_2 (H), тетрагональды, 14*/m*) Ti негізіндегі қосылыстардың гидролизі немесе тотығуы арқылы синтезделген [70, 71].

Алғашқы үш модификацияның алты O^{2-} ионымен қоршалған Ti^{4+} ионынан тұратын октаэдрлік құрылымдық бірлікті жинақтау арқылы

қалыптасатын тетрагональды кристалдық пішіні бар (Сурет 5). 5-суретте көрсетілгендей, TiO_6 октаэдрлерінің орналасуы түзілген кристалдық құрылымды анықтайды.

Кесте 2 – TiO_2 ең көп таралған полиморфтарының құрылымдық және электрхимиялық қасиеттері [75].

Құрылым	Кеңістіктік топ	Тығыздық (г $см^{-3}$)	Тор параметрлерінің мәндері
Рутил	Тетрагональды $P4_2/mnm$	4,13	a=4.59, c=2.96
Анатаз	Тетрагональды $I4_1/amd$	3,79	a=3.79, c=6.51
Брукит	Орторомбты *Pbcv*	3,99	a = 9.17, b=5.46, c = 5.14
TiO_2 – B (қола)	Моноклиникалық *C2/m*	3,64	a = 12.17, b = 3. 74, c= 6.51, = 107. 298
TiO_2 – II (Колумбит)	Орторомбты *Pbcn*	4,33	a = 4. 52, b = 5. 5, c = 4.94
TiO_2 – H (голландит)	Тетрагональды *I4/m*	3,46	a = 10.18, c = 2.97
TiO_2 –III (бадделеит)	Моноклиникалық $P2_1/c$		a = 4.64, b=4. 76, c = 4.81, = 99.28
TiO_2 – R (рамсделлит)	Орторомбты *Pbmn*	3,87	a = 4. 9, b=9.46, c = 2.96
TiO_1 – O I	Орторомбты	-	-
TiO_2 – O II	Орторомбты	-	-



Сурет 5 – TiO_2 әртүрлі фазалардың құрылымы: а) рутил, ә) анатаз, б) брукит, в) TiO_2(B), г) TiO_2(H), ғ) TiO_2(R), д) TiO_2(II), е) бадделеит фазасы, ё) OI фазасы, ж) OII фазасы [76]

Анатаз фазасы төмен температурада, рутилдік фаза жоғары температурада термодинамикалық тұрғыдан тұрақты болып саналады. Сонымен қатар, осы екі фазаның тұрақтылығы наноқұрылымды TiO_2 мөлшеріне және олардың беттік күйіне де қатты тәуелді екенін теориялық зерттеулер көрсетті. Мысалы, TiO_2 наноматериалдарының бетіндегі судың адсорбциясы анатаз фазасын тұрақтандырады және анатаз-рутилдің ауысуының критикалық өлшемін 15 нм дейін арттырады [77].

TiO_2 литий иондарын интеркаляциялайтын ЛИБ электрод материалы ретінде қолданылды [47, 75, 76]. Анатаз [8] және TiO_2 (B) [80] полиморфтары жоғары қуатты қондырғыларда бірегей құрылымына байланысты литий мен натрийді жақсы интеркалациялайды [10, 78-84]. Сонымен қатар, анатаза TiO_2 ЛИБ пайдаланылған кезде тұрақты разряд кернеуінің платосын (Li^+/Li-мен салыстырғанда ~1,7 В), ұзақ цикл тұрақтылығын және тамаша жылдамдық сипаттамаларын көрсетеді [85-87].

Бірақ МБ-да TiO_2 қолданғанда Mg^{2+} иондарының диффузиясы баяу болғандықтан қанағаттанарлықсыз нәтижелер алынды. Бұның себебі TiO_2 электронды және иондық өткізгіштігінің нашарлығына байланысты болды. МИБ электрхимиялық сипаттамаларын жақсарту үшін электрод материалында оттекті бос орындар (ОБ) жасау қажет. Янжун Ванг және оның әріптестері [91] ОБ болуы TiO_2 электр өткізгіштігін жоғарылататынын және Mg^{2+} иондарын сақтауға арналған белсенді учаскелердің санын көбейтетінін көрсете алды. Алынған ОБ бар TiO_2-B нано қабыршақтар жоғары қайтымды сыйымдылыққа ие және жоғары ток тығыздығында ұзақ мерзімді циклден кейін сыйымдылықты жақсы сақтайды. Сонымен қатар, батарея қасиеттерін жақсарту үшін Mg иондарына интеркалация орындарын қамтамасыз ететін, заряд компенсациялайтын титанның бос орындарының саны бар F-қосылған TiO_2 анатаз қолданылады [92].

TiO_2 электродындағы иондардың химиялық диффузиясы TiO_2 электрөткізгіштігіне және иондардың диффузиялық қабілетттеріне тікелей байланысты. Сондықтан TiO_2 электронды өткізгіштігін жақсарту мақсатында негізінен өткізгіш көміртегі, сондай-ақ өткізгіштігі әлдеқайда жоғарырақ RuO_2 сияқты екінші фазаларды қосу жақсы нәтиже көрсетеді [93]. Ал TiO_2 бөлшектерінің өлшемін азайта отырып, иондар диффузиясын жақсартуға болады. Бұл өз кезегінде сақтау сыйымдылығын айтарлықтай жоғарылатыды [67, 91-93]. Осылайша, наноқұрылымды материалды синтездей отырып, жоғары кеуектілікке және үлкен беттік ауданға қол жеткізіп, МИБ сыйымдылығын едәуір жоғарлатуға мумкіндік алуға болады.

1.4 Титан оксиді наноматериалдарын қасиеттері мен алу әдістері

Келтірілген электродтық материалдардың ішінде TiO_2 экономикалық тиімділік, қауіпсіздік және экологиялық тазалық сияқты маңызды қасиеттерге ие [74], бұл оның наноқұрылымдық түрін жоғары сыйымдылығы бар анодтық материал ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Атап айтқанда,

наноқұрылымды материалдардың қасиеттері олардың мөлшеріне, морфологиясына, құрамына, кристалдылығына және жинақталуына өте тәуелді. Кейбір әдеби шолуларда TiO_2 қасиеттері мен наноқұрылымы арасындағы байланыс туралы хабарлайды [97]. Дегенмен, олардың құрастыру архитектурасымен және қолданылатын құрылғылардың өнімділігімен байланысы аз зерттелген. Сонымен қатар, бұл мәселе бойынша әдебиеттерде қарама-қайшы пікірлер де бар. Бұл келіспеушіліктер нәтижесінде әртүрлі физикалық-химиялық сипаттамалары бар TiO_2 наноматериалдары алынатын синтездің әртүрлі әдістерімен байланысты болып келеді. Әртүрлі морфологияларға қол жеткізу үшін синтез әдісінің параметрлерін реттей отырып, мөлшері мен құрамын басқаруға болады. Сонымен, [97] әдебиеттерде наносфералар, нанотүтіктер, наносымдар, наноленталар және т.б. сияқты морфологиялардың түрлері келтірілген. Бірақ наноматериалдарды алу техникасы белгіленгеніне қарамастан, олардың қалыптасуы аз зерттелген.

TiO_2 наноматериалдарын алу үшін төменде синтездің негізгі әдістері келтірілген.

Механикалық әдіс арқылы TiO_2 наноқұрылымдарын алу

Механикалық синтез (немесе механохимиялық әдіс) – ұсақтау процесі арқылы материалдардың физикалық және құрылымдық қасиеттерін өзгертуге бағытталған кеңінен қолданылатын әдіс. Бұл әдісте ұнтақ тәрізді бастапқы материалдар жоғары энергиялы диірмендерде – әдетте, вольфрам карбидінен немесе агаттан жасалған шарларды қолданатын планеталық диірмендерде – өңделеді.

Мысалы, микрометрлік өлшемдегі TiO_2 ұнтақтары диірменде механикалық әсерге ұшырау нәтижесінде наноқұрылымды күйге дейін жетуі мүмкін. Ұнтақтау жылдамдығы мен уақыты нанобөлшектердің түпкілікті өлшеміне тікелей әсер етеді. Зерттеулерге сәйкес, 710 айн/мин жылдамдықта өңдеу нәтижесінде наноөлшемдегі TiO_2 ұнтағы алынады [98]. Бұл механикалық синтездің маңызды артықшылығы болып табылады, өйткені мұндай наноқұрылымдарды әдетте жоғары температуралы пештерді қажет ететін күрделі фазалық ауысу арқылы ғана алуға болады.

Сонымен қатар, бұл әдістің экономикалық тиімділігі жоғары, іске асыруы қарапайым және үлкен көлемде өндіріс үшін ыңғайлы. Дегенмен, механикалық синтездің белгілі бір кемшіліктері де бар: мысалы, алынатын TiO_2 нанобөлшектерінің пішіні мен өлшемін нақты бақылау қиын. Бұл өз кезегінде материалдың кейінгі функционалдық қасиеттеріне – соның ішінде беттік ауданына, адсорбциялық қабілетіне және электрхимиялық белсенділігіне – әсер етуі мүмкін.

Сондықтан соңғы жылдары механикалық синтезді басқа әдістермен (мысалы, гидротермиялық, золь-гель немесе шаблондық әдістермен) біріктіре қолдану арқылы TiO_2 наноқұрылымдарының пішіні мен морфологиясын бақылау бағытында зерттеулер кеңінен жүргізілуде.

Жалынды пиролиз әдісі

Жалынды пиролиз – бұл нанобөлшектер синтезінің газфазалық әдісі, ол титанқұрамды прекурсорлардың жалында термиялық ыдырауына негізделген. Прекурсорлар (титан алкоксидтері, $TiCl_4$, титанның органикалық кешендері) ұшпа органикалық еріткіште ерітіледі, ол бір мезгілде жанғыш орта қызметін атқарады. Алынған ерітінді форсунка арқылы газ қоспасының (көбіне O_2/CH_4 немесе O_2/сутегі) жалынына шашыратылады, оның температурасы 1 500–3 000 °С-қа дейін жетеді. Процесс барысында еріткіш буланып, прекурсор пиролизденеді, нәтижесінде газ тәрізді TiO_2 түзіліп, одан нанокристалдар қалыптасады. Жылдам салқындату бөлшектердің өсуін тоқтатып, олардың өлшемін шамамен 5–50 нм деңгейінде ұстайды. Алынған өнімдер сүзгілеу немесе циклондау арқылы жиналады, кейін қажет болған жағдайда олардың фазалық құрамын (анатаз, рутил, TiO_2(B) фазасы немесе олардың қоспалары) реттеу үшін қосымша термиялық өңдеу жүргізіледі. Бұл әдіс таза, біртекті және легирленген, сфералық морфологиялы нанобөлшектерді синтездеуге мүмкіндік береді, бұл олардың электрхимиялық энергия жинақтағыштарда және басқа да салаларда қолдану аясын кеңейтеді.

Әдістің кемшіліктері: жоғары температураға байланысты айтарлықтай энергия шығынын талап етеді, прекурсорларды таңдауда шектеулі (ұшқыштық пен термиялық тұрақтылық қажет), сондай-ақ бөлшектердің агломерациялану қаупі бар, жанғыш газдар мен органикалық еріткіштермен жұмыс істеу өрт және жарылыс қаупін тудырады, ал жабдық қымбат және зертханалық жағдайда ауқымын үлкейту күрделі.

Золь-гель синтезі әдісі

Золь-гель әдісі – бұл металдың еритін алкоголяттарынан метал-оксополимер тізбектерін (золь) түзу арқылы оксидті материалдарды алуға негізделген төмен температуралы химиялық синтез әдісі. Бұл әдіс бірнеше негізгі кезеңдерден тұрады: органикалық еріткіште бастапқы алкогольдік ерітіндіні дайындау, гидролиз, гель түзілу, кептіру және алынған өнімді термиялық өңдеу.

Синтездің негізгі химиялық реакциясы төмендегідей жүзеге асады:

$$Ti(OR)_4 + H_2O \rightarrow TiO_2 \cdot H_2O \rightarrow TiO_2 + H_2O \qquad (4)$$

Мұндағы $Ti(OR)_4$ – титан алкоксиді (R – метил, этил, изопропил немесе тетрабутил радикалы). Алкоксид молекулаларындағы алкил тобы гидролизденіп, гидроксил топтары металл ионымен байланысады. Бұл процесс барысында нуклеация және өсу кезеңдері арқылы коллоидты бөлшектер түзіліп, кейін олар бірігіп үшөлшемді құрылымды гельге айналады. Бұл реакцияларға әдетте қышқылдық (мысалы, HCl) немесе негіздік (мысалы, NaOH, NH_4OH) катализаторлар қолданылады.

Золь-гель әдісі бірнеше артықшылықтарға ие:

- Параметрлерді икемді басқару: pH, прекурсорлар мен катализаторларды өзгерту арқылы алынатын материалдың өлшемін, морфологиясын, кристалдық фазасын басқаруға болады [96-98];
- Жоғары химиялық біртектілік: бастапқы молекулалық деңгейде араласу материалдың біртекті құрылымына мүмкіндік береді;
- Төмен температуралы синтез: бұл энергия шығынын азайтады;
- Үлкен беткейлерге жабынды алуға қолайлы: мысалы, жұқа қабыршақтар немесе катализдік беттер үшін;
- Жабдықтың қарапайымдылығы және өндірістік икемділік.

Алайда, бұл әдістің кейбір кемшіліктері де бар:

- Ұзақ кептіру және өңдеу уақыты: гельден соңғы өнім алу процесі салыстырмалы түрде баяу;
- Жарықтар мен кеуектердің түзілу қаупі: кептіру мен термиялық өңдеу барысында ішкі кернеулер әсерінен;
- Органикалық еріткіштердің қолданылуы: бұл экологиялық тұрғыдан және қауіпсіздік жағынан белгілі бір шектеулер туғызады;
- Өнімнің мөлшерін масштабтау қиын: зертханалық жағдайда оңай іске асырылғанымен, өндірістік деңгейде біртектілік пен сапаны сақтау күрделі.

Электрхимиялық синтез әдістері

TiO_2 негізіндегі наноқұрылымды материалдар мен жұқа қабықшаларды алу үшін кеңінен қолданылатын электрхимиялық әдістердің бірі – электротұндыру**.** Бұл әдісте екі электродты жүйе (анод және катод) электролиттік ерітіндіге батырылады, мұнда катодқа TiO_2 прекурсорлары шөгеді. Жиі қолданылатын прекурсорларға $TiO(SO_4)$, $(NH_4)TiO(C_2O_4)_2$ және $TiCl_3$ жатады [99-101].

TiO_2 морфологиясы мен кристалдық құрылымын келесі процесс параметрлерін бақылау арқылы дәл реттеуге болады**:**

- қолданылатын кернеу (потенциал),
- прекурсор концентрациясы,
- ток тығыздығы,
- температура,
- электртұндыру уақыты,
- ортаның pH мәні [105].

Электротұндыру нәтижесінде алынған қабыршақтар көбінесе аморфты Ti(IV) гидроксидтері түрінде болады және термиялық өңдеуден кейін ғана кристалдық TiO_2 фазасына өтеді. Бұл әдіс электр оқшаулау қасиеттері жоғары, кеуекті және жұқа қабыршақтарды алуға ыңғайлы. Сонымен қатар, жұмысшы ерітіндіге беттік-белсенді заттарды қосу арқылы кристалды, кеуекті құрылымдарды термиялық өңдеусіз-ақ тікелей тұндыруға болады.

Электротұндыру әдісінің артықшылықтары:

- Құны төмен, қарапайым құрал-жабдық қажет;
- Бөлме температурасында жүзеге асады;

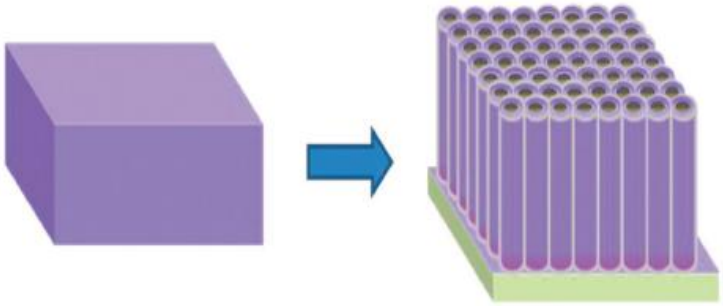
- Қабықшаның қалыңдығын және құрылымын дәл бақылауға болады;
- Өте біркелкі жұқа қабықшалар алуға мүмкіндік береді;
- Басқа әдістермен салыстырғанда экологиялық қауіпсіз**.**

Электрхимиялық анодтау – TiO_2 наноқұрылымдарын, әсіресе реттелген нанотүтіктерді алу үшін жиі қолданылатын екінші тиімді әдіс. Бұл әдіс қарапайым және арзан: әдетте екі электродтан тұратын ұяшықта тұрақты кернеу мен бөлме температурасында жүзеге асырылады. Металл титан төсемінің анодты түрде тотығуы нәтижесінде, белгілі ортада TiO_2 нанотүтіктері өздігінен ұйымдасатын құрылымдар ретінде түзіледі [106].

Анодтау арқылы алынған бірөлшемді (1D) нанотүтіктердің келесі артықшылықтары бар:

- Нанотүтіктердің диаметрі, ұзындығы мен тығыздығын реттеуге болады**;**
- Жоғары электрон өткізгіштікке ие;
- Тікелей ток жинағышпен байланысқандықтан**,** өткізгіш көміртекті араластырмай-ақ, гравиметриялық сыйымдылықты жоғарылатады [107];
- Жоғары механикалық тұрақтылық пен беткейдің кеңдігі**;**
- Литий-ионды батареялар (ЛИБ) технологиясында анодтық материал ретінде кеңінен қолданылады;
- Өндірістік ауқымда қолдануға бейімделген**,** өйткені процесс технологиялық жағынан қарапайым әрі үнемді.

Анодтау нәтижесінде тығыз, тігінен орналасқан нанотүтік массивтері (Сурет 6) алынады, бұл біртекті, құрылымы бақыланатын, жоғары функционалды TiO_2 құрылымдарын жасауға мүмкіндік береді



Сурет 6 – Ti төсемесін анодтау арқылы нанотүтіктерді алу [108]

Гидротермиялық синтез – наноқұрылымды титан оксидін (TiO_2) алудың перспективалы әрі тәжірибелік тұрғыдан тиімді әдістерінің бірі. Бұл әдіс жабық ортада, нақтырақ айтқанда герметикалық жабылған тот баспайтын болаттан жасалған автоклавта, қышқыл немесе сілтілік сулы ерітінділердің қатысуымен жоғары температура мен қысым жағдайында жүзеге асырылады [106-109].

Гидротермиялық әдіс алу параметрлерін дәл бақылауға мүмкіндік береді:

- температура,
- қысым,
- реакция уақыты,
- ерітіндінің pH мәні,
- прекурсор концентрациясы,
- тотықтырғыштар мен қоспалардың табиғаты.

Бұл параметрлерді өзгерту арқылы алынған материалдардың құрамы, дисперстілік дәрежесі, морфологиясы мен фазалық құрылымы басқаруға болады.

Мысалы:

- H_2O_2 сияқты тотықтырғыштардың қатысуымен TiO_2 еріту–тұндыру механизмі бойынша түзіледі.
- Ал NaX (мұндағы X = F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, OH^-) тәрізді қоспалар енгізілсе, әртүрлі морфологиядағы құрылымдар**:** наноөткізгіштер, наноленталар, нанотүтіктер, наноторлар алуға болады.
- Қоспадағы иондардың табиғаты TiO_2-нің фазалық құрылымына айтарлықтай әсер етеді**.** Мысалы, F^- және SO_4^{2-} иондары анатаз фазасының түзілуіне ықпал етсе, Cl^- иондары рутил немесе брукит фазаларын тұрақтандыруы мүмкін [113].

Артықшылықтары:

Материал қасиеттерін дәл басқару – синтез параметрлерін өзгерту арқылы өнімнің морфологиясы, кристалдық фазасы мен дисперстілігін бақылауға болады;

Фазалық әртүрлілікке қол жеткізу – анатаз, рутил немесе олардың қоспалары түріндегі өнім алу мүмкіндігі;

Құрылымдық икемділік – нанотүтік, нанолента, наносфера, нанотор сияқты күрделі құрылымдарды бағыттап синтездеу;

Жоғары тазалық пен біркелкілік – алынатын наноматериалдар жоғары гомогенділік пен химиялық тазалыққа ие;

Төмен температурада термодинамикалық тұрақсыз фазаларды (мысалы, анатаз) алу мүмкіндігі;

Экологиялық қауіпсіздік – су негізінде жүргізілетін реакциялар, органикалық еріткіштерді қажет етпейді;

Үлкен масштабта өндірістік синтезге бейімделуі – бұл әдіс арқылы жоғары сапалы TiO_2 ұнтақтарын көп мөлшерде алуға болады.

Қатты фазалы химиялық реакция әдісі

Соңғы онжылдықта қатты күйдегі химиялық реакция әдісі арқылы әртүрлі наноқосылыстарды алу кең таралған және тиімді тәсілдердің бірі ретінде танылды. Бұл әдіс координациялық және кластерлік қосылыстар, қатты координациялық құрылымдар сияқты күрделі материалдарды синтездеуде табысты қолданылып келеді [114] [124].

Аталған әдістің басты артықшылықтары мыналар:

Энергияны аз тұтыну;

Қарапайым жұмыс процесі;

Қоршаған ортаға зиян келтірмейтін экологиялық қауіпсіздік;

Ерігіштік шегінің болмауы – қатты фазалық жүйелерде әрекеттесуші заттардың ерігіштігі шектелмейтіндіктен, реакцияны жүргізу жеңіл әрі икемді;

Қосымша еріткіштерді қажет етпейді, бұл өндірістік масштабтағы синтезде үлкен артықшылық береді.

Бұл әдіс наноматериалдарды алудың қарапайым, тиімді тәсілі ретінде сипатталады. Мысалы, анатаз және рутил фазасындағы титан оксиді немесе натрий трититанаты ($Na_2Ti_3O_7$) таяқшалары осы әдіс арқылы белгілі бір температураны бақылау жағдайында сәтті синтезделген. Синтез барысындағы температура, реактивтердің қатынасы және беттік белсенді заттардың қосылуы алынған материалдардың фазалық құрылымына, морфологиясына және өлшеміне айтарлықтай әсер етеді**.**

Мысалы, Янжун Ванг жетекшілік еткен зерттеу тобы кейбір нанооксидтер мен наносульфидтерді арнайы морфологиямен алу үшін беттік белсенді заттар мен мақсатты қоспаларды енгізу арқылы синтездің бағытын бақылауға болатынын дәлелдеген [112-114].

Жоғарыда сипатталған әдістердің ішінде электрхимиялық анодтау**,** гидротермиялық синтез және қатты күйдегі химиялық реакция әдістері қарапайымдылығы, үнемділігі және экологиялық қауіпсіздігімен ерекшеленеді. Осы әдістер арқылы алынған әртүрлі морфологиялы және фазалық құрылымды TiO_2 наноматериалдары негізінде магний иондарының интеркаляциясын зерттеу өзекті болып табылады. Бұл бағыттағы зерттеулер магний иондарына негізделген батареялық жүйелер (МИБ) үшін жоғары тиімділікке ие анодтық материалдарды іздестіруге мүмкіндік береді.

1.5 TiO_2 нанотүтіктеріне магний иондарының разрядталуын модельдеу

Соңғы жылдары титан оксидінен алынған нанотүтіктер микробатареяларда қолдану үшін үлкен қызығушылық тудырып отыр. Бұған олардың үлкен беттік ауданы, жоғары сыйымдылығы және қысқа иондық диффузия жолы сияқты қасиеттері себеп болып отыр [118].

Наноқұрылымды TiO_2 қайталанатын заряд/разряд циклдері кезінде жоғары сыйымдылықты сақтап, өзіндік разрядталу деңгейі төмен, ал литий иондарының торға интеркаляциясы мен деинтеркаляциясы кезінде көлемдік өзгерісі 4%-дан аспайды [116-118]. Алайда мұндай материалдың электролитпен үйлесімділігі оның жалпы электрхимиялық өнімділігіне тікелей әсер етеді. Бұл үйлесімділікке әсер ететін негізгі факторлардың бірі – қатты электролиттік интерфейстік қабат (SEI) [122].

SEI – қалыңдығы шамамен 10–15 нм болатын жұқа қабат, ол электрод бетінде электролиттің ыдырау өнімдерінен түзіледі. Бұл қабаттың құрылуы

ток тығыздығы, электролиттің химиялық құрамы және анод бетінің қасиеттеріне тәуелді. Егер SEI қабаты тым жұқа болса, жанама реакциялардан жеткілікті қорғаныс болмайды, ал тым қалың қабат иондардың тасымалын баяулатып, батареяның тиімділігін төмендетуі мүмкін [120, 121]. Осы себепті SEI қабатының оңтайлы қалыңдығын қамтамасыз ету – тұрақты және ұзақмерзімді аккумуляторлар әзірлеудің маңызды шарты болып табылады. Сонымен қатар, бұл қабат заряд/разряд үдерісі кезінде түзіліп, өзгеретіндіктен, оны нақты уақытта бақылау үлкен тәжірибелік қиындықтар туғызады.

Электрод пен электролит арасындағы интерфейстің жоғары реактивтілігі және қабаттың нанометрлік өлшемі SEI қабатын эксперименттік жолмен зерттеуді қиындатады [122, 123]. Сондықтан, мұндай процестерді зерттеуде сандық модельдеу әдістерін қолдану өзекті. Алайда, бұл модельдерді нақты параметрлермен калибрлеп, тәжірибелік деректермен сәйкес келтіру көп жағдайда күрделі міндет болып отыр.

Бұл мәселелерді шешудің бір жолы – белсенді материалдың бетін полимерлі электролиттермен қаптау. Қазіргі аккумулятор жүйелерінде анодты материал әдетте ток жинағышқа жұқа қабат ретінде жағылады. Алайда электрон өткізгіштіктің жеткіліксіздігі және беткі адгезияның нашарлығы себебінен қосымша байланыстырғыш заттарды қолдану қажет болады [127].

Модельдеудің күрделілігіне қарамастан, соңғы жылдары литий-иондық аккумуляторлар үшін кеуекті электродтардағы концентрация, иондық диффузия және реакция кинетикасы сияқты параметрлер жан-жақты зерттелуде [128]. Сонымен қатар, электрхимиялық жүйенің жұмысына тек фазалық шекарадағы реакциялар емес, сонымен қатар электродтардың геометриялық орналасуы мен ұяшық өлшемдері сияқты макроскопиялық сипаттамалар да әсер ететіні дәлелденген [129].

Наноқұрылымды электродтарды модельдеу кезінде, мысалы, TiO_2 нанотүтіктері (TiO_2-НТ) үшін оларды жазық бет ретінде қарастыру шындыққа жанаспайды. Мұндай құрылымдардың қалыңдығы оннан жүздеген нанометрге дейін болса да, олардағы ток таралуының ерекшеліктері елеулі болуы мүмкін. Бұрынғы зерттеулер магнийдің TiO_2-НТ құрылымына интеркаляциялану мүмкіндігін көрсетті, бірақ бұл үдеріс баяу кинетикамен сипатталады [130].

Разрядтау процесінен кейін алынған мәліметтер TiO_2-НТ бетінің кейбір аймақтарының реакция өнімдерінің қабатымен жабылғанын көрсетті. Бұл – белсенді интеркаляциялық аймақтың магниймен қанығуы немесе артық потенциалмен тұнуының нәтижесі болуы мүмкін. Демек, нанотүтіктердің геометриясын тиімді пайдалану, сондай-ақ токтың микромасштабта бөлінуінің біртектілігіне әсерін зерттеу – аса өзекті міндет.

2. ЭКСПЕРИМЕНТТІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ

2.1 Қолданылған материалдар мен реагенттер

3-кестеде осы жұмыста қолданылатын реагенттердің физикалық қасиеттері көрсетілген. Титан фольгасы (2 дәрежелі) электрхимиялық анодтау арқылы наноқұрылымды TiO_2 синтезі үшін пайдаланылды. Ультра таза су Millipore SAS суды тазарту жүйесі арқылы дайындалды (Молшейм, Франция). Гидротермиялық синтез арқылы өңделген TiO_2 қолданып жасалған анодты масса мыс фольгасына жағылды.

Кесте 3 – Химиялық реагенттердің физикалық қасиеттері

Реагент	Формула	Молекулалық массасы (г/моль)	Тазалығы (%)	Өндіріс
Этилен карбонат (EC)	$C_3H_4O_3$	88,06	сусыз, ≥99	Sigma-Aldrich
Диметилкарбонат (DMC)	$C_3H_6O_3$	90,08	сусыз, ≥99	Sigma-Aldrich
магний(трифторметансульфонимид)	$C_4F_{12}MgN_2O8S_4$	462,49	≥99%	Sigma-Aldrich
Аммоний фториді	NH_4F	37,037	≥98	Sigma-Aldrich
Глицерин	$C_3H_8O_3$	92,09382	≥99.7	VWR Chemicals BDH
Натрий гидроксиді	NaOH	39,997	≥ 98	Sigma-Aldrich
Тұз қышқылы	HCl	36,46	≥ 36–38	Sigma-Aldrich
Ацетиленді қара	C	12,01	≥ 99	Denka Co., Ltd. (Жапония)
Поли(винилиденфторид)	ПВДФ	64,03	≥99,0	Sigma-Aldrich
1-метил-2-пирролидон	НМП	99,13	≥99,0	Sigma-Aldrich

2.2 Наноқұрылымды титан оксидін алу

Осы жұмыста титан оксидін синтездеу үшін таңдалған үш әдіс – электрхимиялық анодтау, гидротермиялық синтез және қатты фазалық химиялық әдіс – әртүрлі наноқұрылымды TiO_2 материалдарын алуға мүмкіндік береді, ал мұндай құрылымдар магний-ионды батареялар үшін перспективалы анод материалдарының негізі бола алады.

Қазіргі уақытта магний-ионды аккумуляторлар үшін анод ретінде TiO_2 негізіндегі электродтарды қолдану бойынша зерттеулер шектеулі болғандықтан, бұл бағыт жаңа ғылыми қызығушылық тудырады. Жұмыста ұсынылып отырған гипотеза бойынша, TiO_2-ны наноқұрылымдандыру оның анодтық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді. Бұл Mg^{2+} иондарының жоғары зарядтылығы мен үлкен радиусы сияқты ерекшеліктерімен тікелей

байланысты, себебі олар тығыз кристалдық торларға интеркаляциялануды қиындатады.

Наноқұрылымдар, өз кезегінде, үлкен меншікті беткі ауданға, қысқарған диффузиялық жолдарға және механикалық тұрақтылыққа ие бола отырып, магний иондарының тиімді тасымалдануын қамтамасыз етеді. Осыған орай, аталған үш әдістің әрқайсысы нанотүтіктер, нанотаяқшалар немесе нанобөлшектер сияқты функционалды TiO_2 құрылымдарын түзе алады және бұл олардың магний-ионды батареяларда тиімді анод ретінде қолданылуына жол ашады.

2.2.1 Электрхимиялық анодтау әдісімен нанотүтіктер алу

Электрхимиялық анодтау әдісі арқылы анодты дайындау 1-сызба бойынша жүзеге асырылады. Титан фольгасы (2 дәрежелі) электрхимиялық анодтау арқылы TiO_2 нанотүтіктерін синтездеу үшін пайдаланылды. Анодтау алдында материал диаметрі 10 мм және қалыңдығы 0,125 мм етіп кесіліп, беткі бөгде ластаушы заттардан тазарту үшін ацетон, изопропанол және метанолда 10 минут бойы ультрадыбысты астауда өңделді. Қысылған ауа көмегімен кептірілген соң, титан фольгасы тефлон ұстағышқа орнатылды. Барлық тәжірибелер бөлме температурасында екі электродты жүйеде жүргізілді, мұнда жұмысшы электрод ретінде титан фольгасы, ал көмекші электрод ретінде платина (Pt) фольгасы пайдаланылды. Электродтар арасындағы қашықтық 1 см құрады. Одан кейін титан фольгасы құрамы 96,7 масса. % глицерин, 1,3 масс. % NH_4F және 2 масс. % су тұратын органикалық электролитте 3 сағат бойы 60 В кернеуінде (ISO-TECH IPS-603 генераторын пайдалану арқылы) анодталды [128-130].

8-суретте эксперименттік қондырғының сұлбасы және жоғары деңгейде реттелген кеуекті TiO_2 нанотүтіктердің анодтық түзілуінің ықтимал механизмі көрсетілген. Титан фольгасының глицерин негізіндегі, құрамында фторид иондары мен аса таза су бар электролитте анодтық тотығуы келесі реакциялар арқылы сипатталады [134]:

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (5)$$

$$TiO_2 + 4H^+ + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O \quad (6)$$

$$Ti^{4+} + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} \quad (7)$$

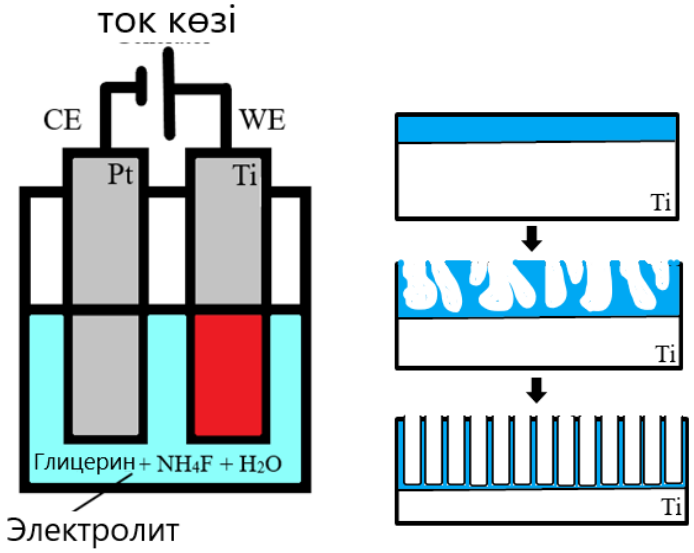
5-реакцияда жеткілікті потенциал қолданылған кезде титан бетінде тотығу қабатының (оксид қабатының) түзілуі сипатталған. Титан беті тотығу кезінде H_2O молекуласынан түзілетін O^{2-} иондары бір мезгілде өсіп келе жатқан оксид қабаты арқылы диффузияланады. Тұтас оксид қабатының орнына нанотүтікті TiO_2 құрылымын түзу үшін электролиттегі фторид иондарының болуы маңызды. Фторид иондары суда еритін $[TiF_6]^{2-}$ кешендерін

түзе алады (6-реакция), сонымен қатар олардың иондық радиусының кіші болуы өсіп келе жатқан оксид қабатын тесуіне мүмкіндік береді, бұл кезде қабатта кездейсоқ шағын шұңқырлар (ойықтар) пайда болады. Оксид арқылы фторид иондарының тасымалдануы O^{2-} иондарының диффузиясымен бәсекелеседі, ал бұл өз кезегінде оксид қабатында тесіктердің (кеуектердің) түзілуіне ықпал етеді.

Сонымен қатар, фторид иондарының кешен түзу қабілеті түзілген TiO_2-ні тұрақты түрде ерітіп, Ti^{4+} иондарының $[TiF_6]^{2-}$ кешеніне дейін сольватациялануы арқылы гидроксид қабатының тұнуына жол бермейді (7-реакция). Бұл үдеріс оксид пен ерітінді арасындағы интерфейсте жүреді [135]. Осылайша, оксидтің түзілу және ерітілу жылдамдықтары арасында тепе-теңдік орнағанда, тесіктің түбіндегі оксид қабатының қалыңдығы өзгермейді. Сонымен қатар, тесіктердің оксид қабатында үнемі пайда болуы нәтижесінде нанотүтіктер түзіледі (Сызба 2) [75].



Сызба 1 – Электрхимиялық анодтау әдісімен алынған анод материалын дайындаудың технологиялық құрылымдық схемасы



Сызба 2 – Электрхимиялық анодтау құрылғысы мен TiO_2 нанотүтіктерінің түзілу сызбасы [130]

Анодтау аяқталғаннан кейін барлық үлгілер электролит қалдықтарын кетіру үшін ионсыздандырылған сумен көп мөлшерде жуылды. Содан кейін дайын болған TiO_2 электродтары кристалдық фазалар алу мақсатында 450°C температурасында 5°C/мин қыздыру жылдамдығымен 3 сағат бойы күйдірілді.

2.2.2 Гидротермиялық әдіспен наноталшықтар алу

TiO_2 коммерциялық нанобөлшектері 10 моль/л NaOH ерітіндісімен мұқият араластырылды. Бұл процесс кезінде TiO_2 ұнтағы сілтілік ортада ішінара ериді және трититанат иондары түзіледі. Химиялық реакция келесідей жүруі мүмкін:

$$TiO_2 + NaOH \longrightarrow Na_2Ti_3O_7 + H_2O \qquad (8)$$

Мұндай жағдайда натрий трититанатының қабатты құрылымы түзіледі. Алынған трититанаттар 200 °C температурада және 24 сағат бойы полипропилен қаптамасы бар 50 мл сыйымдылықтағы автоклавта ұсталды. Осы гидротермиялық өңдеу нәтижесінде трититанат қабаттары өздігінен ұйымдасып, бір өлшемді құрылымдарға – наноталшықтарға айналады. Бұл фазалық қайта құрылу TiO_6 октаэдрлерінің қайта орналасуы мен қабаттардың шиыршықтала (спираль тәрізді) оралуы арқылы жүзеге асады.

Өңдеуден кейін алынған қоспа бөлме температурасына дейін салқындатылды. Дайындалған ақ, үлпек тәрізді өнімдер гидротрититанат үлгілерін алу мақсатында 0,1 М сұйылтылған тұз қышқылы (HCl) ерітіндісінде бірнеше рет ион алмастыру процесіне ұшыратылды. Осыдан кейін материал центрифугалау арқылы қайта бөлініп, бейтарап ортаға жеткенше бидистилденген сумен мұқият жуылды.

Алынған құрылымнан натрий иондарын кетіру және материалдың тұрақтылығын арттыру үшін протон алмасу реакциясы жүреді:

$$Na_2Ti_3O_7+2HCl\rightarrow H_2Ti_3O_7+2NaCl \quad (9)$$

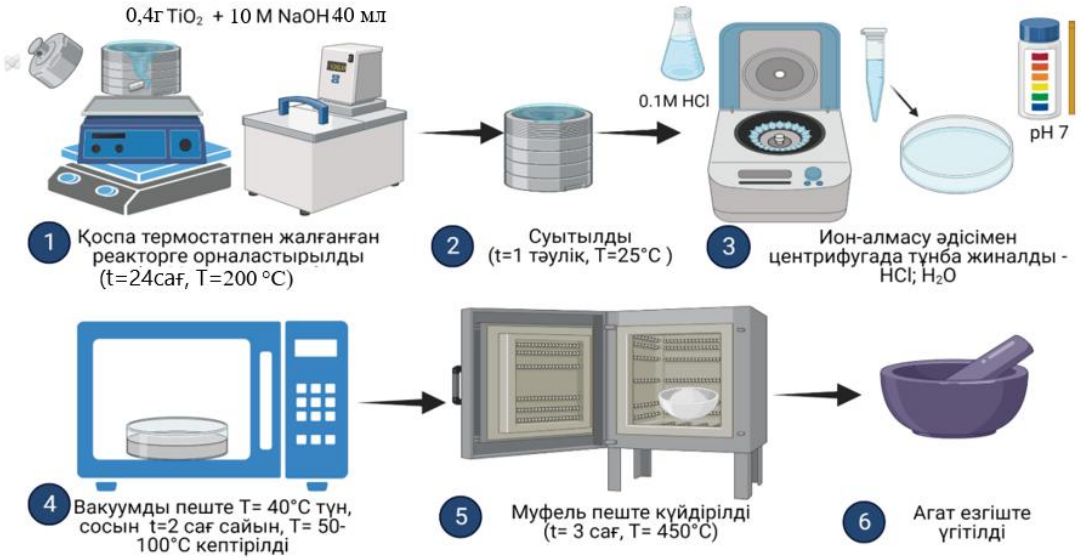
Нәтижесінде протондалған трититанаттар түзіледі – олар жоғары термиялық тұрақтылықпен және жақсы иондық өткізгіштік қасиеттерімен сипатталады.

TiO_2 ақ тұнбасы алдымен ауада, кейін вакуумда 100 °C температурада 20–24 сағат бойы кептірілді. Айта кету керек, алынатын TiO_2 морфологиясы шикізаттың табиғатына, сілтілік ерітіндінің концентрациясына, реакция температурасы мен ұзақтығына, сондай-ақ қышқылмен жуу кезеңіне тікелей байланысты. Бұл факторлар синтез процесін мақсатты түрде нанотүтіктерді басқаруға мүмкіндік береді. Осылайша, нақты синтез шарттарын реттеу арқылы TiO_2-нің қажетті наноқұрылымдары – нанобөлшектер, наноленталар және наносымдар – алынуы мүмкін [136].

Кристалдық құрылымға қол жеткізу үшін алынған материал 450 °C температурада муфель пешінде күйдірілді. Бұл термиялық өңдеу барысында протонданған трититанаттар қайта кристалданып, анатаз фазасындағы наноқұрылымды TiO_2-ге айналады (Сызба 3). Бұл процесс келесі реакциямен сипатталады:

$$H_2Ti_3O_7 \xrightarrow{450-600^0C} 3TiO_2\,(анатаз)+H_2O \quad (10)$$

Дайындалған TiO_2 ұнтағы әрі қарай анод элементін дайындау мақсатында қолданылды.



Сызба 3 – Гидротермиялық әдіспен наноталшықты TiO_2 ұнтғын алу сызбасы

2.2.3 Қатты фазалы химиялық реакция әдісімен алу

TiO_2(B)/анатаз фазасы қатты фазалық химиялық әдіс арқылы синтезделді. Титанил оксисульфаты ($TiOSO_4 \cdot xH_2SO_4 \cdot xH_2O$) және қымыздық қышқылы ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) Sigma-Aldrich компаниясынан алынған және қосымша тазартусыз пайдаланылды. TiO_2(B)/анатаз синтезі үшін 0,1 моль $TiOSO_4 \cdot xH_2SO_4 \cdot xH_2O$ өлшенді. Оған 0,15 моль $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ қосылып, қоспа 25 °C температурада шарлы диірменде 1 сағат бойы ұнтақталды (100 айналым: 10 минут жұмыс, 5 минут үзіліс, 6 цикл).

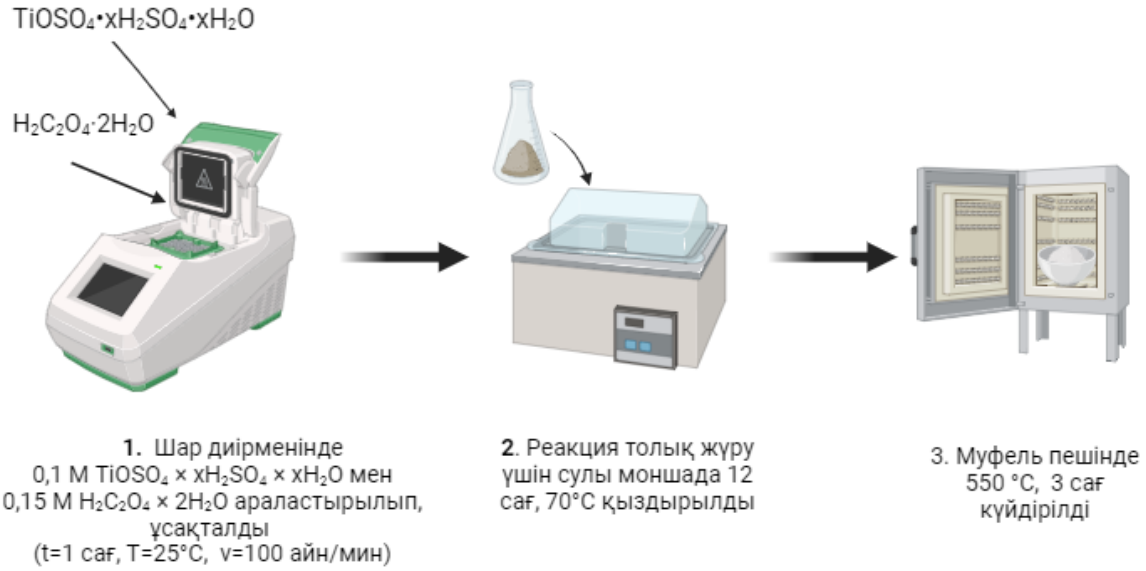
Ұнтақ толық реакция жүруі үшін 70 °C температурада су моншасында 12 сағат бойы қыздырылды — бұл кезеңде синтездің аралық өнімі (прекурсор) түзілді. Прекурсор 550 °C температурада 3 сағат бойы, 5 °C/мин жылыну жылдамдығымен күйдірілді. Күйдірілген өнім бейтарап ортаға жеткенше бидистилденген сумен Бюхнер сүзгішінде жуылды және кейіннен 40 °C температурада вакуумды кептіргіште 12 сағат бойы кептірілді (Сызба 4).

Төменде жүріп жатқан процестердің реакция механизмдері берілген [167]:

$$TiOSO_4 \cdot xH_2SO_4 \cdot xH_2O + H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O = TiOC_2O_4 + H_2SO_4 + H_2O \quad (11)$$

$$TiOC_2O_4 = TiO_2 + CO_2 + CO \quad (12)$$

TiO_2(B)/анатаз композициялық оксидтері 10 салмақтық % көміртек қарасы (Y50A; Saft) және 10 салмақтық % поливинилиденфторидпен (PVDF; Solvay, Solef 5130) араластырылып, электрод дайындауға пайдаланылды. Еріткіш ретінде N-метил-2-пирролидон (NMP, 99%; Sigma-Aldrich) қолданылды.



Сызба 4 – Қатты фазалық химиялық реакция әдісімен нанотаяқшалы TiO_2 ұнтағын алу сызбасы

2.3 Әртүрлі әдістермен алынған титан оксиді негізіндегі анодтық материалдарды дайындау

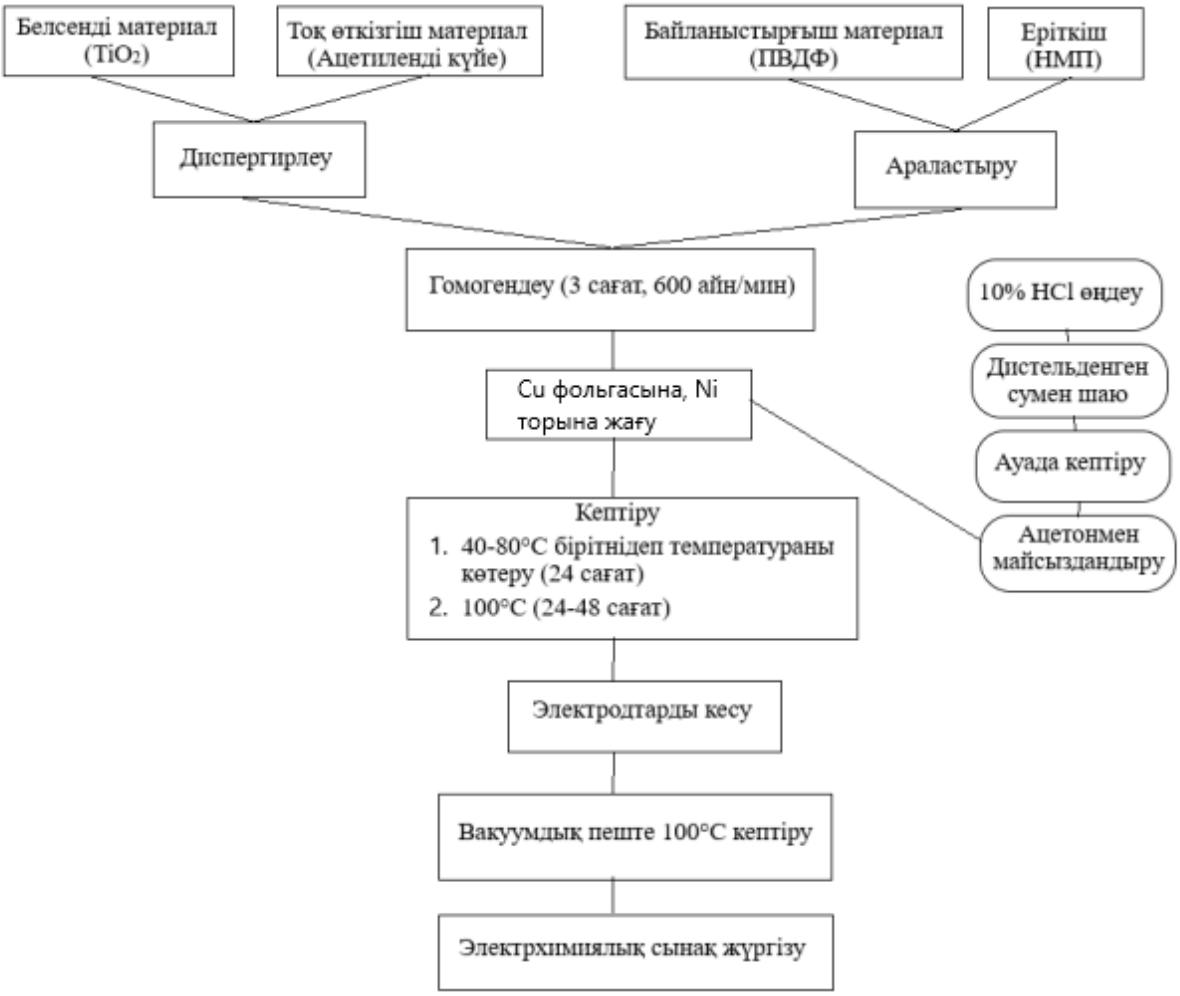
Электрхимиялық анодтау әдісімен алынған титан оксиді тікелей титан бетінде өсірілетіндіктен, оны электрод ретінде қолдану үшін қосымша өңдеуді қажет етпейді. Өйткені олардың электрондық өткізгіштігі жеткілікті жоғары болды және ток өткізгіш ретінде тікелей титан субстраты қолданылды. Гидротермиялық және қатты фазалық әдістермен алынған титан оксиді ұнтақтарынан анодтық материалдарды дайындау 5-сызбада берілген технологиялық қадамдар негізінде жүзеге асырылады.

Анодтық қоспаның негізгі компоненттері: белсенді (TiO_2 ұнтағы), байланыстырғыш поливинилиден фториді (ПВДФ) және еріткіш n-метилпирролидон (НМП), электр өткізгіш қоспа ацетилен қара (көміртекті қара, ацетилен, 100%, сығылған), 99,9%). ПВДФ TiO_2 негізіндегі анодтық материал үшін кеңінен қолданылатын және қолайлы байланыстырушы агент болып табылады. Бұл байланыстырушы агент жоғары молекулалық салмақ, жоғары термиялық тұрақтылық, химиялық инерттілік және тамаша механикалық қасиеттер сияқты физикалық және химиялық сипаттамаларға ие. Сонымен қатар, белсенді материалдың бөлшектерін және электр өткізгіш қоспаны байланыстыруда, электрод материалының қабықшасы мен төсеме арасында жақсы адгезияның қалыптасуы және электродтың механикалық тұрақтылығы жақсартуда аса үлкен рөл атқарады [137].

Жоғарыда аталған компоненттердің қажетті мөлшері араластырылып, электрод пастасы алынды. Элементтің электрхимиялық көрсеткіштеріне үлкен әсер ететін электрод пастасын дайындау кезінде жоғарыда аталған компоненттерді араластыру ретін дұрыс сақтау маңызды [138]. Алдымен активті материал мен электр өткізгіш қоспа агат үккішінде жақсылап араластырылып, содан кейін дисперсті қоспа алдын ала ерітілген байланыстырушы материалға (ПВДФ) қосылды [139]. Электрод компоненттерінің араласу және дисперсия процестері электрод массасының реологиялық қасиеттеріне тікелей әсер етеді [137, 138]. Реологиялық қасиеттер электрод массасының құрамдас бөліктерінің өзара әрекеттесуіне байланысты. Қоспа компоненттерінің тартымды/итеруші күштері жекелеген компоненттердің агломерациясына және шөгуіне әкелуі мүмкін болғандықтан, бұл, өз кезегінде, олардың бүкіл көлемге біркелкі таралуын тудыруы мүмкін [142].

Гель тәріздес анодты массаны алу үшін компоненттерді араластыру оны кейіннен мыс негізге жағу планетарлық диірмендерде, центрифугаларда немесе агат үккіштерде жүзеге асырылады. Алғашқы екі әдіс өнеркәсіпте анод пастасын өндіру үшін қолданылады. Араластыру уақыты мен жылдамдығын компоненттердің пайыздық қатынасы мен қоспаның тұтқырлығын ескере отырып, тиісінше 5 минуттан 24 сағатқа дейін және 100-ден 10 000 айн/минутқа дейін өзгертуге болады [143]. Араластырудың оңтайлы уақыты мен жылдамдығы қоспаның құрамдас бөліктерінің қатынасымен анықталады

және осы арақатынастың әрбір өзгеруімен оңтайландырылуы керек. Бірақ анодтық және катодтық материалдардың электрхимиялық қасиеттерін зерттеуге арналған көптеген жұмыстарда араластыру параметрлері келтірілмейді, тек қоспаның гомогенизациясы туралы айтылады.



Сызба 5 – Гидротермалды әдіспен алынған анод материалын алудың және дайындаудың жалпы технологиялық-құрылымдық сызбасы

Анод массасының құрамдас бөліктерін араластырғаннан кейін қоспадағы белсенді материал мен электр өткізгіш қоспаның қажетті таралуына жету үшін алынған қоспаның реологиялық қасиеттерін бақылау қажет. Араластыру және тарату кезінде электрод массасының жақсы өтімділігі барлық бөлшектердің біркелкі таралуына алып келеді. Бұл ретте дайындалған масса белсенді материал мен электр өткізгіш қоспаның тұнбаға түспеуі үшін тыныштықта жоғары тұтқырлыққа ие болуы керек. Гомогендеу процесінен кейінгі гидротермиялық әдіспен алынған TiO_2 негізіндегі анод массасы алдын ала тазартылған мыс фольгаға, қатты фазалық химиялық реакция әдісімен алынған TiO_2 негізіндегі анод массасы Ni торына жағылады. Жағуды құю, жаю

немесе басып шығару (басып шығару) арқылы жүзеге асыруға болады. Әрбір әдістің кемшіліктері мен артықшылықтарына байланысты өнеркәсіптік немесе зертханалық қолдануды анықтауға болады.

Мыс төсемесіне және Ni торына анодтық қабатты жағу процесін бастамас бұрын, келесі процедураларды орындау қажет: төсемені зақымдамай, беткі ластаушы заттарды кетіру және олардың арасындағы жақсы адгезияны қамтамасыз ете алатын әртүрлі еріткіштермен майсыздандыру.

Мыс фольгасы мен Ni торының беті 10% HCl өңделіп, бірнеше рет бидистилденген сумен шайылып, содан кейін кептіруден кейін ацетонмен майсыздандырылды. Анод қоспасы құю әдісімен төсемеге жағылды. Содан кейін тот баспайтын болаттан жасалған «SZQ» жаққышымен, алынған массаны белгілі бір қалыңдықтағы қабыршақ алу үшін алға қарай созылды. Төрт жақты аппликатор ылғалды жабынның қажетті қалыңдығын таңдауға мүмкіндік береді. Кептіруден кейін әдеттегі қабыршақ қалыңдығы диапазоны 1-100 мкм құрайды.

Бұл әдіс қарапайым және күрделі жабдықты қажет етпейді, сондықтан ол негізінен зертханалық жағдайларда қолданылады.

Анодтық қабатпен қапталған мыс төсемесі екі сатылы кептіруге ұшырайды: еріткіштің бетінен булану үшін алдын ала кептіру; ылғал іздерін кетіру үшін соңғы кептіру. Электродтарды дайындау кезінде оның микроқұрылымына, атап айтқанда, полимер байланыстырушының кеуектілік дәрежесіне және кеуек өлшеміне, кристалдылық дәрежесі мен күйі сияқты физика-химиялық сипаттамаларына айтарлықтай әсер ететін кептіру сатысының негізгі және үлкен маңызы бар. Кептіру процесіне келесі параметрлер әсер етеді: температура, будың қысымы, беттік ауданның қатынасы – камераның көлемі, беттегі ауа ағынының жылдамдығы. Әдетте кептіру екі кезеңде жүзеге асырылады. Екінші кезеңде вакуумдық пеш қолданылады. Кептіру температурасы электрод қабатының пайда болуында маңызды рөл атқарады. Сондықтан бастапқы кептіру кезінде еріткіштің негізгі бөлігін жою үшін төмен температура тиімді қолданылады. Ортаның вакуумымен төсемеде тұндырылған дымқыл қабат температурасының күрт жоғарылауы буланудың жоғары жылдамдығына, соның ішінде көпіршіктердің пайда болу кезеңіне, тіпті электрод қабатының бұзылуына алып келуі мүмкін.

Бастапқы кептіруден кейін қажетті өлшемдегі электродтарды кесу қажет (Сурет 8ә). Біздің ұяшық үшін сәйкес электрод диаметрі 10 мм (S=0,785 $см^2$). Электрод металға арналған тескіштің көмегімен тесілді.

Кептіру кезінде температураны бақылау еріткіштің оңтайлы булану кинетикасына қол жеткізу үшін өте маңызды, бұл өз кезегінде электродтың жақсы механикалық қасиеттеріне және бөлшектер арасындағы жақсы жанасуына алып келеді. Бұл жұмыста бастапқы кептіру 60°C температурада, содан кейін 24 сағат ішінде біртіндеп 80°C дейін көтеріп, жүргізілді. Екінші кептіру кезеңі вакуумда 100° C 24 сағат бойы жүргізілді.

МИБ электрхимиялық параметрлері электрод қоспасының құрамдас бөліктерінің (белсенді материал, байланыстырғыш және электр өткізгіш қоспа) құрамына және олардың сандық құрамына тікелей байланысты. Анодтық қоспада белсенді материалдың мөлшері максималды болуы керек, өйткені электродтың сыйымдылығы оған байланысты. Осылайша, белсенді материалдың құрамын мүмкіндігінше көбейтіп, соған сәйкес байланыстырғыш пен электр өткізгіш қоспаның құрамын азайту арқылы коммерциялық ұяшықтарда қолданылатын жоғары сыйымдылығы бар электродты композитті алуға болады [144].

Анодтық қоспадағы компоненттердің мөлшері келесідей: белсенді материал (TiO_2) 90%, байланыстырғыш (ПВДФ) 5%, электр өткізгіш қоспа (С) 5%.

Нәтижесінде гидротермиялық әдіспен алынған TiO_2 негізінде дайындалған анодты материалдың диаметрі 1 см, ал қатты фазалық химиялық реакция әдісімен алынған TiO_2 негізінде дайындалған анодты электрод диаметрі 0,94 см құрады. Активті материалдың ток қабылдағыш бетіне қатысты массалық жүктемесі 16,57 мг/см^2 құрады. Геометриялық беткі ауданы 0,785 см^2 және 0,694 см^2, сәйкесінше болатын дөңгелек электродтар дайындалып, инертті атмосфералы қолғапты бокс (Ossila) ішінде сақталды.

2.4 Синтезделген анодтық материалдардың морфологиялық сипаттамаларын зерттеу үшін қолданылатын аспаптар мен құрылғылар

TiO_2 нанотүтіктерінің (НТ) кристалдық құрылымы рентгендік диффракциялық талдау (РДТ) әдісі арқылы зерттелді. Диффракциялық деректер Bruker D5000 құрылғысында Cu Kα сәулеленуімен (λ = 0,15406 нм, 38 кВ, 30 мА) тіркелді. Сканерлеу қадамы – 0,04°, өлшеу уақыты – 2 секунд. TiO_2 анатаз фазасының морфологиялық қасиеттері жоғары ажыратымдылықты сканерлеуші электрондық микроскоп (ZEISS Gemini SEM 500) арқылы 5 кВ үдеткіш кернеуде зерттелді. Сонымен қатар, үлгілердің элементтік құрамын растау үшін энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (ЭДС) әдісі қолданылды. Сонымен қатар, TiO_2 нанотүтіктерінің гидрофильділігі бөлме температурасында және 40% салыстырмалы ылғалдылық жағдайында оптикалық тензинометр (Biolin Scientific Oy, Tietajantie 2. 02,130 Espoo, Finland) көмегімен өлшенді. Беткі қабаттың сулығын (гидрофильділігін) анықтау үшін көлемі 3 мкл болатын еріткіштің (EC/DMC) тамшысы пайдаланылды. Еріткіш тамшысының бетпен жанасу бейнесі CMOS 2/3″ сенсорлы сандық камера арқылы түсірілді. Гидрофильділік дәрежесі үлгінің бетімен жанасу бұрышының (WCA) орташа мәні бойынша бағаланды, ол үшін әр үлгінің 10 түрлі нүктесінде өлшеулер жүргізілді. Электрхимиялық анодтау әдісімен алынған TiO_2 нанотүтіктерінің морфологиялық сипаттамалары Францияның Марсель қаласындағы Экс-Марсель университетінің Мадирель зертханаларында зерттелді.

Гидротермиялық және қатты фазалық химиялық реакция әдістерімен алынған TiO_2 негізіндгі анодты материалдардың морфологиялық сипаттамалары әл Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінің ННЛОТ ашық үлгідегі ұлттық нанотехнологиялық зертханасында зерттелді. Рентгенфазалық талдау Rigaku Miniflex 600 (Жапония) маркалы рентгендік дифрактометрде жүргізілді. CuKα сәулелену көзі (толқын ұзындығы λ = 1,5406 Å) қолданылды. Сканерлеу 10°-тан 80°-қа дейінгі бұрыштық диапазонда, 0,05°/мин жылдамдықпен орындалды. Алынған рентгенограммалар Fpeak бағдарламасының көмегімен өңделіп, рефлекстердің бұрыштық орны мен интенсивтілігі анықталды.

Морфологиялық зерттеулер Quanta 200i 3D маркалы көпфункционалды СЭМ құрылғысында жүргізілді.

2.5 TiO_2 негізіндегі наноматериалдардың электрхимиялық қасиеттерін зерттеуге қолданылған құрылғылар мен эксперименттік жағдайлар

Электрхимиялық өлшеулер әрбір материалдың синтез ерекшеліктеріне сәйкес арнайы конфигурацияланған жүйелерде жүргізілді. Электрхимиялық анодтау арқылы алынған TiO_2 нанотүтіктердің сынақтары екі электродты Swagelok ұяшығында, инертті атмосферамен қамтамасыз етілген қолғап боксында (MBraun Labstar, H_2O және O_2<0,5 ppm) орындалды. Жұмыс электроды ретінде тікелей титан субстратында өсірілген нанотүтіктер қолданылып, Ti субстраты ток жинағыш қызметін атқарды. Көмекші және салыстырмалы электрод ретінде металл магний пайдаланылды.

Жұмысшы электрод пен көмекші электрод арасында диаметрі 10 мм болатын шыны талшықты сепаратор (Whatman шыны микроталшықты диск) орналастырылды. Электрхимиялық сипаттамаларды анықтау үшін электролит ретінде этиленкарбонат пен диметилкарбонаттың (1:1) тең көлеміндегі ерітіндіде дайындалған (0.125–0.5 M) $Mg(TFSI)_2$ тұзы қолданылды.

Электродтардың анодтық және катодтық шыңдары цикликалық вольтамметрия (CV) әдісімен BioLogic SP-150 аспабы арқылы тіркелді. CV қисықтары 0.5–2.5 В (Mg/Mg^{2+} қатысты) потенциал аралығында және 0.1–10 $мВ \cdot с^{-1}$ жылдамдықпен жазылды.

Гидротермиялық әдіспен алынған TiO_2 наноталшықтары үшін де осындай өлшеу шарттары қолданылып, потенциал терезесі 1–2,3 В аралығында орнатылды. Ал қатты фазалық химиялық синтез арқылы алынған үлгілердің электрхимиялық қасиеттері «coating cell» типті үш электродты ұяшықта зерттелді. Бұл жағдайда жұмыс электроды TiO_2, көміртек және ПВДФ құрамындағы пастаны никельді ток жинағышқа жағу арқылы дайындалды. Электролит ретінде $Mg(ClO_4)_2$ тұзының ацетонитрилдегі 0,05–0,15 М концентрацияларындағы ерітінділері, сондай-ақ LiCl қосылған Mg^{2+}/Li^{+} гибридті электролиттері қолданылды. Зерттеулер Autolab 302N және

Bio-Logic SP300 құрылғылары көмегімен жүргізіліп, ЦВА, заряд-разряд сынақтары және EIS өлшеулері қамтылды.

Үш түрлі әдіспен алынған электродтардың жұмыс тиімділігі гальваностатикалық заряд/разряд әдісі арқылы қосымша бағаланды. Бұл тәсіл әртүрлі морфологиядағы материалдардың қайтымдылығын, энергия сақтау қабілетін және иондардың интеркаляция/деинтеркаляция процесіне қатысты ерекшеліктерін салыстыруға мүмкіндік берді. Бөлімнің соңында алынған нәтижелер жинақталып, синтез әдістері, құрылымдық сипаттамалар мен электрхимиялық өнімділік арасындағы өзара байланыстар талданады. Мұндай кешенді сараптама зерттеліп отырған материалдардың магний-иондық аккумуляторлардағы болашағын бағалауға негіз болады.

3. НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Әртүрлі әдістемен алынған наноқұрылымды TiO_2 морфологиялық және құрылымдық сипаттамаларын зерттеу

Анодтық материалдың құрылымдық қасиеттері оның электрхимиялық өнімділігіне тікелей әсер етеді. Әсіресе, наноқұрылымды материалдарда бөлшектердің өлшемі, пішіні, беткі ауданның көлемі және кристалдық фаза сияқты параметрлер магний иондарының интеркаляциялану процесіне айтарлықтай ықпал етеді. Осыған байланысты, алынған TiO_2 үлгілерінің морфологиясын және фазалық құрамын жан-жақты талдау – олардың анодтық қасиеттерін түсіну және болашақ электрхимиялық нәтижелермен байланыс орнату үшін маңызды.

Бұл бөлімде сканирлеуші электронды микроскопия (СЭМ) және рентгенді дифракциялық талдау (РДТ) әдістері арқылы әртүрлі синтез әдістерімен алынған TiO_2 үлгілерінің беткі морфологиясы мен кристалдық құрылымы сипатталады.

Нанотүтікті TiO_2 морфологиялық сипаттамаларын зерттеу

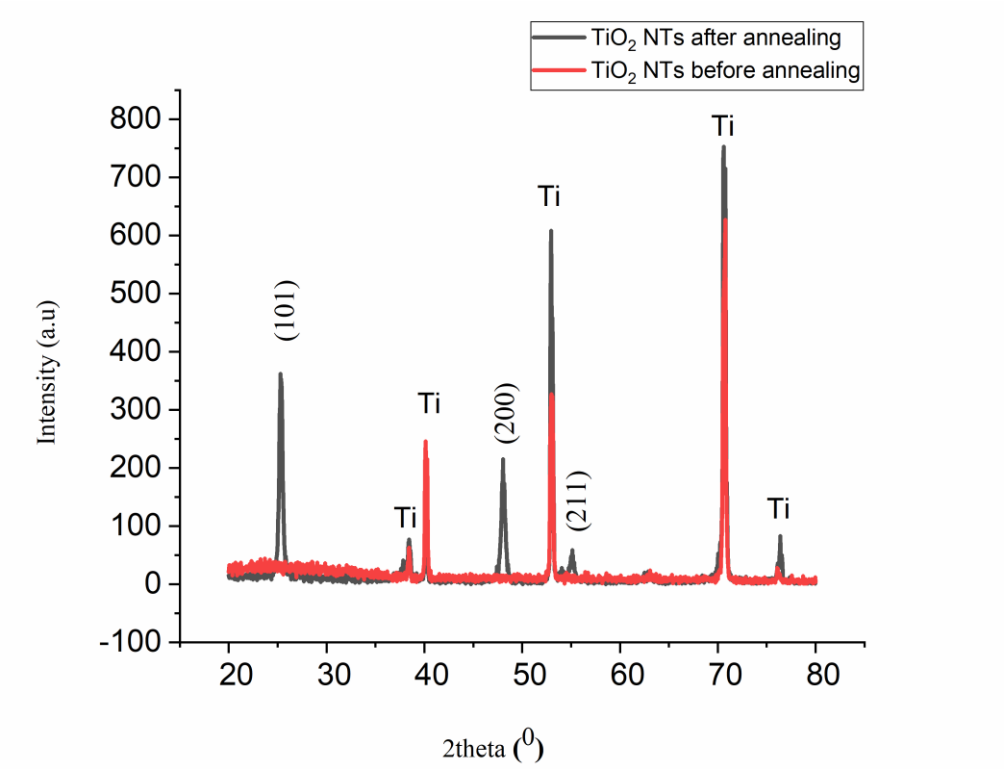
Электрхимиялық анодтаудан кейін термиялық өңдеуге ұшырамаған TiO_2 нанотүтіктері аморфты күйде болады. Mg^{2+} иондарының интеркаляциясы мен деинтеркаляциясын жақсарту мақсатында бұл материал 450 °C температурада күйдіріліп, анатаз фазасына түрлендірілді.

Анатаз фазасына өткен және термиялық өңдеуден өтпеген үлгілердің РДТ үлгілері салыстырмалы түрде талданды (7-сурет). Рентгенограммаларда тікелей титан фольгасы бетінде қалыптасқан нанотүтіктерге байланысты титан субстратына тән (JCPDS-ICDD 44–1294) дифракциялық шыңдар байқалды.

450 °C температурада күйдірілген үлгіде 2θ бұрыштарында 25,28°, 48,04° және 55,12° мәндеріне сәйкес келетін үш айқын дифракциялық шың анықталды. Бұл шыңдар анатаз фазасының (101), (200) және (211) кристалдық жазықтықтарына сәйкес келеді. Дифракциялық шыңдардың ені мен қарқындылығының төмендігі TiO_2 үлгінің нанокристалдық құрылымын көрсетеді. Сонымен қатар, (101) жазықтығына тән шыңның ерекше өткір және қарқынды болуы кристалл түзілуінің осы бағытта басым жүретінін айғақтайды.

СЭМ микросуреттері жоғарғы жағы ашық және біркелкі таралған TiO_2 нанотүтіктерінің (НТ) қалыптасқанын көрсетті. 60 В кернеуде жүргізілген электрхимиялық анодтау нәтижесінде ішкі диаметрі шамамен 70 нм болатын кеуекті құрылымдағы нанотүтіктер алынды (8а-сурет).

8ә-суретте көрсетілгендей, 450 °C температурада жүргізілген термиялық өңдеуден кейін ішкі диаметрі 90–150 нм және ұзындығы 0,8 ± 0,1 мкм болатын жеке бөлінген нанотүтіктер түзіледі.



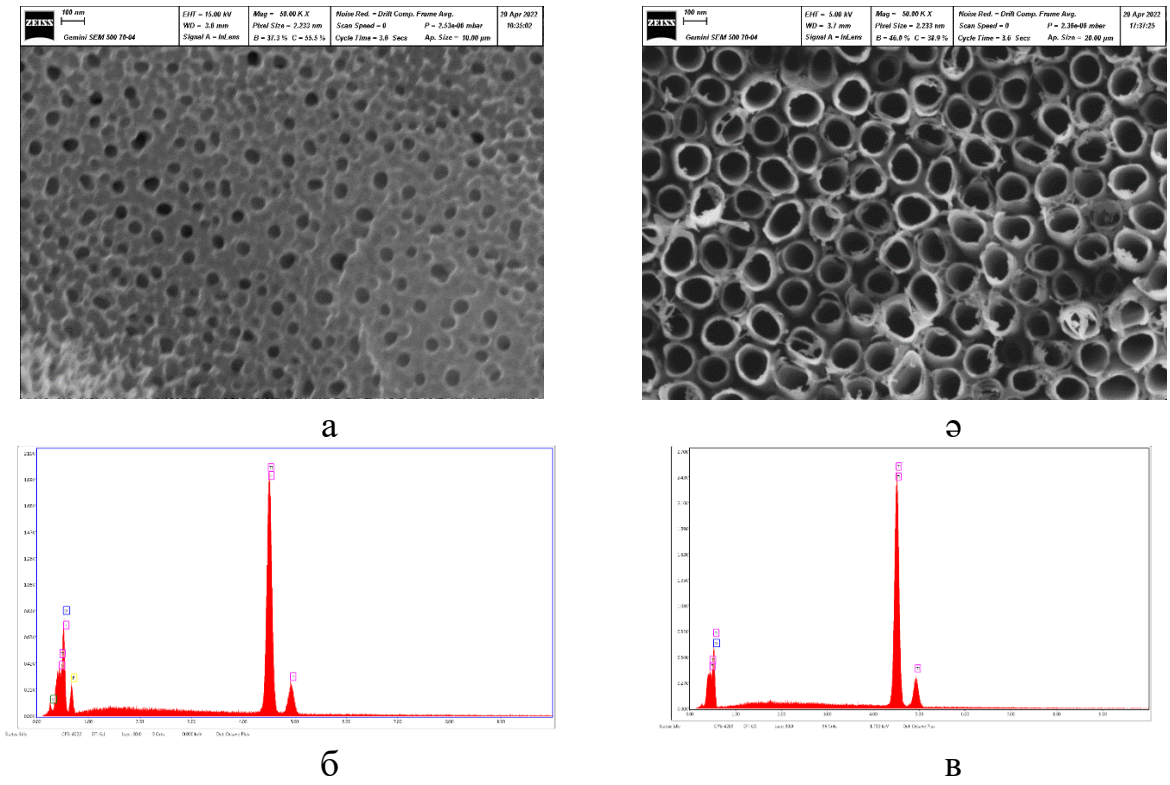
Сурет 7 – TiO_2 НТ күйдіруге дейінгі және күйдіруден кейінгі рентгенограммалары

Айта кету керек, бұл нанотүтіктердің қабырғалары өте жұқа, бұл иондардың диффузиялық жолын қысқартып, заряд/разряд циклдері барысында құрылымдық тұрақтылықты сақтауға мүмкіндік береді[145].

TiO_2 нанотүтіктердің беткі қасиеттері олардың электродтық жұмыс істеу қабілетіне тікелей әсер етеді. Әсіресе, олардың гидрофильділігін бағалау – алынған құрылымдардың кеуектілігін, беттік бос аймақтардың бар-жоғын және электролитпен әрекеттесу мүмкіндігін жанама түрде анықтауға мүмкіндік береді. Сондықтан, синтезделген нанотүтіктердің гидрофильдік сипатын зерттеу – олардың морфологиясын жанама растаудың маңызды әдісі болып табылады.

Гидрофильді қасиетке ие бір өлшемді TiO_2 наноқұрылымы электрон тасымалдау, ион миграциясы және меншікті беткі ауданның артуын қамтамасыз етіп, энергия сақтау жүйелеріне арналған анодтық материалдарды жасау үшін тиімді болып табылады [146].

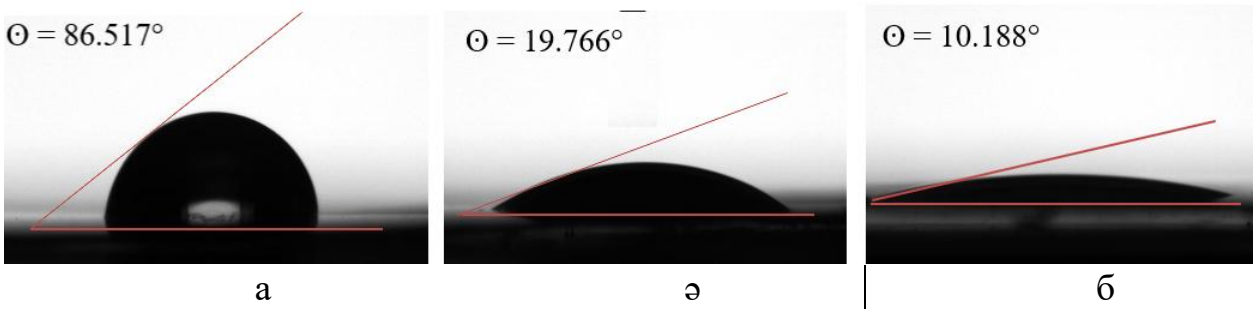
9а,б-суреттерде таза титан бетінің, анодтаудан кейінгі және термиялық өңдеуден кейінгі TiO_2 бетінің суланғыштық қасиеттерін зерттеу нәтижелері көрсетілген. TiO_2 нанотүтіктердің гидрофильділігі негізінен олардың құрамындағы фтор иондарының (F^-) мөлшеріне байланысты.



Сурет 8 – Құрамында 2% H_2O және 1,3% NH_4F глицерин электролитінде анодтау арқылы 60 В-та 3 сағат өсірілген өздігінен құрастырылған TiO_2 нанотүтіктерінің а, ә термиялық өңдеуге дейін және кейінгі СЭМ суреттері; б, в термиялық өңдеуге дейінгі және кейінгі TiO_2 НТ ЭДС спектрлері, сәйкесінше.

Күйдіру процесі барысында фтор иондары тордан ұшып шығып, олардың орнына оттегі вакансиялары түзіледі (яғни, екі координациялы оттегі атомдары орналасқан көпірлердің орнында). Бұл өз кезегінде беткі қабаттағы гидроксид иондарымен әрекеттесу қабілетін арттырып, гидрофильді аймақтардың түзілуіне ықпал етеді [147].

9а-суретте көрсетілгендей, таза титан фольгасының суланғыштық бұрышы 86,517°-ты құрайды. Анодтау жүргізілгеннен кейін гидрофильді бет қалыптасады, оның суланғыштық бұрышы 19,766°-қа дейін төмендейді, бұл беткі бос аймақтардың (кеуектердің) бар екендігін көрсетеді. Үлгіні 3 сағат бойы термиялық өңдеу нәтижесінде суланғыштық бұрышы одан әрі 10,188°-қа дейін төмендеп, TiO_2 нанотүтіктердің торларында бос орындардың артуы байқалады.



Сурет 9 – Ылғалдану өлшемдері. а) Ті, ә) күйдіру алдында TiO_2 НТ, б) күйдіруден кейінгі TiO_2 НТ

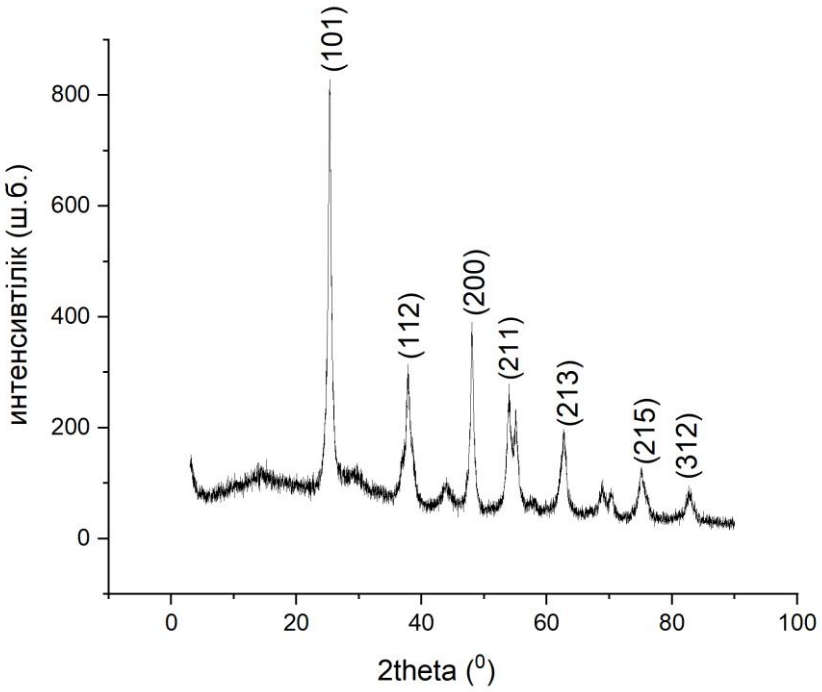
Бұл құбылыс анатаз фазасының құрылымдық ерекшеліктерімен түсіндіріледі: күйдіруден кейін Ті және О атомдары TiO_2 кристалдық торында реттелген түрде орналасады. Сонымен қатар, жоғары температурадағы термиялық өңдеу TiO_2 бетінде болуы мүмкін органикалық ластануларды жояды және оның еріткіш молекулаларын адсорбциялау қабілетін арттырады [148].

Наноталшықты TiO_2 морфологиялық сипаттамаларын зерттеу

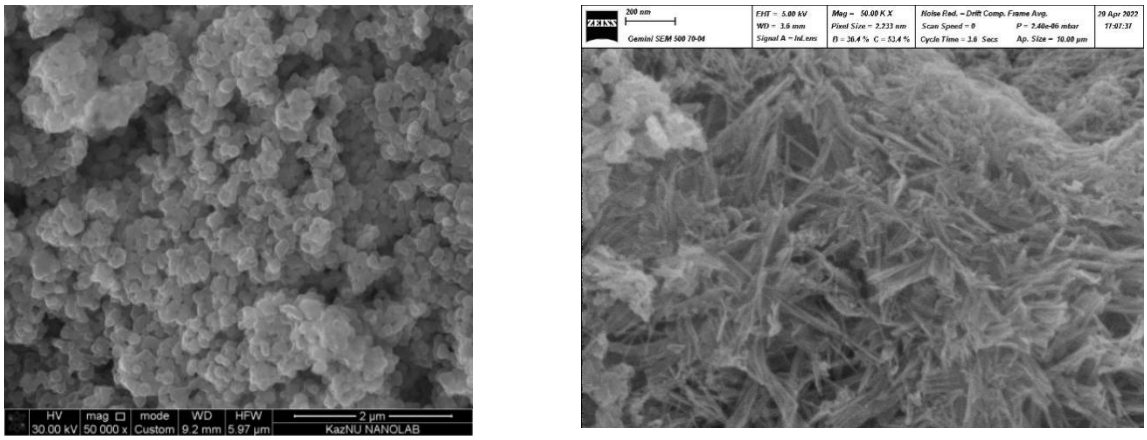
Анодтық материалдың құрылымдық және морфологиялық қасиеттері гидротермиялық өңдеуден кейін рентгендік дифракциялық талдау (РДТ) және сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдістері арқылы зерттелді.

РДТ нәтижелері TiO_2 наноталшықтардың анатаз фазасына тән тетрагональді құрылымға ие екенін көрсетті. Бұл құрылымның кеңістіктік симметриясы $I4_1/amd$ (№141) тобына жатады. Диаграммада анатаз фазасына сәйкес келетін барлық негізгі дифракциялық шыңдар тіркелді. Есептелген тор параметрлері: a = b = 3,7852 Å, c = 9,5139 Å, бұрыштар α = β = γ = 90,0°, ал элементар ұяшық көлемі – 136,313 $нм^3$. Дифракциялық шыңдардың кең және төмен қарқындылықта болуы зерттеліп отырған материалда нанокристаллиттердің басым екенін көрсетеді. Сонымен қатар, (101) жазықтығына сәйкес келетін интенсивті және жіңішке шыңның тіркелуі TiO_2 кристалдарының [101] бағытында бағытталып өскенін (текстураланғанын) көрсетеді (Сурет 10).

11–суретте коммерциялық TiO_2 ұнтағы мен гидротермиялық өңдеуден кейінгі үлгінің СЭМ микросуреттері берілген. Гидротермиялық өңдеуге дейін коммерциялық TiO_2 ұнтағы микрометр деңгейіндегі бөлшектерден тұратын үлпек тәрізді, біртекті емес құрылымға ие болды, бұл оның наноқұрылымды емес екендігін көрсетті. Ал гидротермиялық синтезден кейін материалдың морфологиясы айтарлықтай өзгеріске ұшырады: бөлшектер ұзынша талшықты құрылымға – наноталшықтарға айналды.



Сурет 10 – Гидротермиялық өңдеу арқылы алынған TiO_2 рентгендік дифракциялық үлгісі



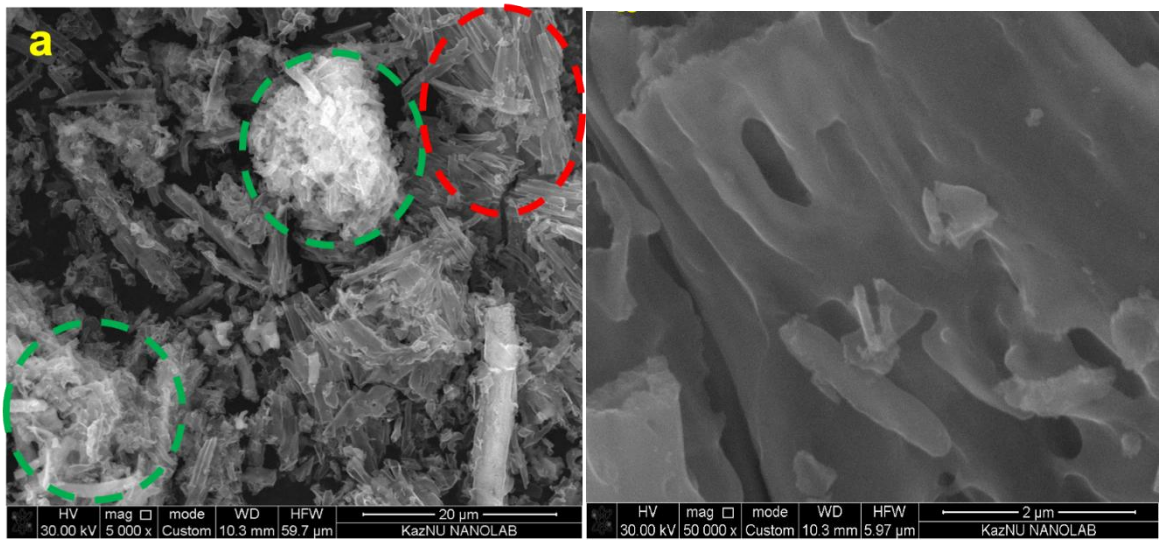
А Ә

Сурет 11 – Гидротермиялық синтез арқылы алынған TiO_2 және коммерциялық TiO_2 СЭМ суреттері: а) коммерциялық TiO_2; ә) гидротермиялық өңделген TiO_2.

Бұл құрылымдардың ені 10-15 нм құраса, ұзындығы 0,20-0,35 мкм дейін жетті. Бұл нәтижелер гидротермиялық әдіс арқылы TiO_2 негізіндегі бірфазалы, бағытталған наноқұрылымдарды сәтті синтездеуге болатынын дәлелдейді.

Нанотаяқшалы TiO_2 морфологиялық сипаттмаларын зерттеу

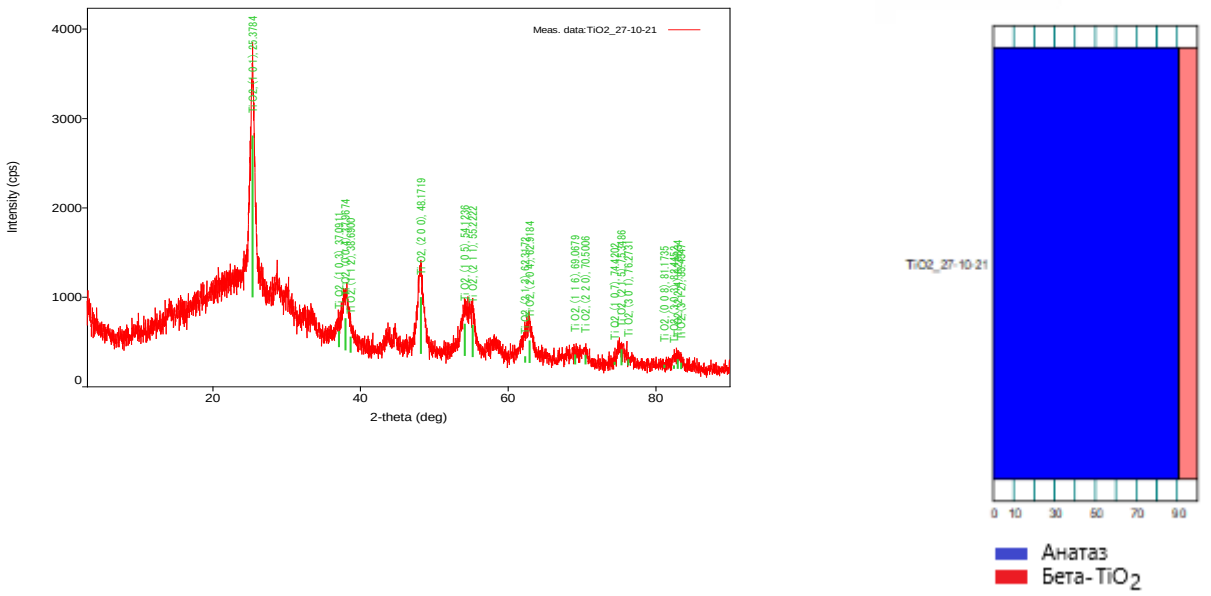
Синтезделген TiO_2(B)/анатаз үлгілерінің морфологиясы СЭМ (сканерлеуші электрондық микроскопия) арқылы зерттелді, және 12-суретте нәтижелері көрсетілген. Микросуреттерден алынған өнімдердің біркелкі, ұзын және жіңішке таяқшалардан тұратыны анық байқалады, сонымен қатар олардың ұзындығы мен диаметрінің арақатынасы жоғары (қызыл шеңбермен белгіленген). TiO_2 нанотаяқшалар айқын көрінеді және бір-бірінен жақсы ажыратылған. Сонымен қатар, бөлшектердің едәуір бөлігі микросфералар түрінде және айқын агрегатталған (жасыл шеңбермен белгіленген). Бөлшектердің өлшемі мен пішіні біркелкі. Композициялық оксидтер бірнеше микрометрлік өлшемдегі гүлді орамжапыраққа ұқсас агрегаттарға бірігіп, белсенді материал мен электролит арасындағы жақсы байланыс орнатады. Қорытындылай келе, қолданылған синтез әдісі алынған материалдың құрылымы мен морфологиясын жақсы бақылауға мүмкіндік беретін қайталанатын және әмбебап нанобөлшектерді алуға жол ашады.



А Ә

Сурет 12 – Синтезделген TiO_2(B)/Анатаз материалының СЭМ кескіні, әртүрлі үлкейтулерде: 5000 x (a); 50000 x (b).

Нанотаяқшалы TiO_2 материалының рентгендік дифракциялық сипаттамасы 13а-суретте келтірілген. Әдеби деректерге сәйкес [149], 36,1° шамасындағы шың TiO_2 (B) фазасының негізгі дифракциялық шыңы болып табылады (JCPDS № 74-1940). Зерттелген үлгінің РДТ диаграммасында 2θ бұрыштары шамамен 25,3°, 37,9° және 48,1° мәндерінде айқын дифракциялық шыңдар байқалды, олар сәйкесінше анатаз фазасының (101), (004) және (200) жазықтықтарына сәйкес келеді.



А Ә

Сурет 13 – Қатты күйде синтезделген ұнтақтың РФА спектрлері – (а); анатаздың таралуы және (ә) – синтезделген TiO_2 формалары.

Сонымен қатар, шамамен 36,1° және 56,6° бұрыштарында әлсіз шыңдар тіркеліп, олар TiO_2(B) фазасының (110) және (210) жазықтықтарына сәйкес келетіні анықталды. Шыңдардың интенсивтілігі үлгінің шамамен 90% анатаз және 10% TiO_2(B) фазаларынан тұратынын көрсетеді. Шыңдардың салыстырмалы түрде жіңішке әрі өткір болуы материалдың жақсы кристалданған құрылымын көрсетеді. Фазалық құрамды сандық талдау нәтижелері 13ә-суретте берілген. РДТ талдауының нәтижелері көрсеткендей, қатты фазалық химиялық синтез арқылы TiO_2(B) фазасы сәтті алынған.

Анодтық материалдардың тиімділігін кешенді бағалау мақсатында синтезделген TiO_2 негізіндегі үш түрлі нанокұрылымның (нанотүтіктер, наноталшықтар және нанотаяқшалардың) электрхимиялық қасиеттері жан-жақты зерттелді. Бұл бөлімде олардың электрхимиялық белсенділігі циклдік вольтамперометрия (ЦВА), гальваностатикалық заряд/разряд өлшеулері және кедергілік сипаттамалар негізінде қарастырылады.

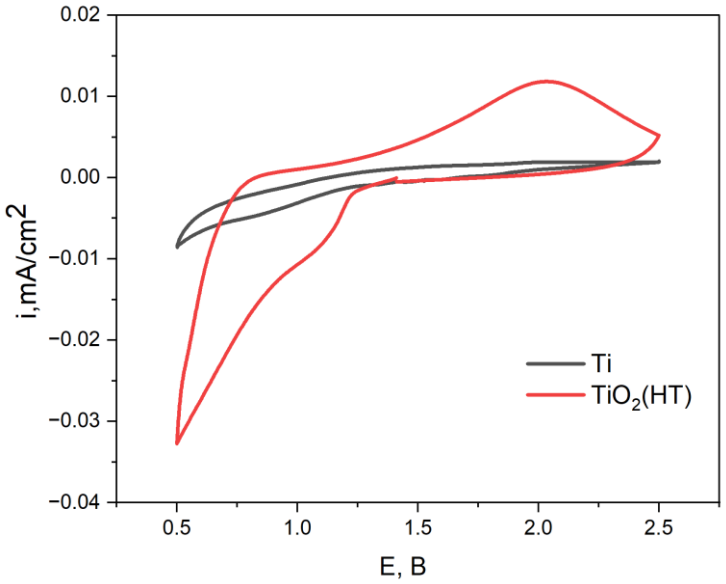
3.2 Әр түрлі нанокұрылымды TiO_2 негізіндегі материалдардың электрхимиялық қасиеттерін зерттеу

3.2.1 Нанотүтікті титан оксидіне Mg^{2+} иондарының интеркаляция/деинтеркаляция процестерінің әсерін зерттеу

TiO_2 нанотүтіктердің (НТ) электрхимиялық қасиеттерін тереңірек зерттеу мақсатында циклдік вольтамперометрия (ЦВА) өлшеулері 0,5–2,5 В потенциал аралығында 5 мВ·с$^{-1}$ жылдамдықпен жүргізілді. 14-суретте нанотүтікті титан оксиді негізіндегі үлгінің циклдік вольтамперограммасында

катодтық және анодтық шыңдар айқын байқалады, бұл материал құрылымында электролит иондарының енуі мен шығуына байланысты қайтымды электрхимиялық процестердің жүретінін көрсетеді. Металл титанда айқын шыңдардың болмауы зерттеу жағдайында оның бетінің электрхимиялық белсенділігінің төмен екенін білдіреді. Нанотүтікті құрылымдағы шыңдардың айқын көрінуі оның үлкен меншікті бетінің, электролиттің белсенді орталықтарға еркін енуінің және материалдың иондық өткізгіштігінің артуының нәтижесі болып табылады. Осылайша, нанотүтікті титан оксиді анодтық материал ретінде тиімді жұмыс істей алатынын көрсетеді, ал тығыз металл титанда мұндай қасиеттер байқалмайды. 15-суретте нанотүтікті титан оксидінің циклдік вольтамперограммаларындағы байқалатын катодты және анодты шыңдар цикл санының артуына қарай сәйкесінше катод және анод бағытында ығысады. Mg^{2+} иондарына қатысты TiO_2 НТ үлгісі толық қайтымды электрхимиялық әрекет танытпайды. Ер[ред]–Ер[окс] мәнінің 0,057/n [В]-тан жоғары болуы процестің идеалды қайтымды еместігін көрсетеді, дегенмен, катодтық және анодтық шыңдардың болуы бұл процестің квазиқайтымды сипатта екенін білдіреді.

Сонымен қатар, цикл саны артқан сайын шыңдардың биіктігі де арта түседі, бұл магний иондарының электрод құрылымына тиімді енуімен түсіндірілуі мүмкін. 15-суретте көрсетілгендей, вольтамперограммалардағы шың биіктігі электроактивті бөлшектердің көлемдік концентрациясына тікелей пропорционал болады, бұл Рэндлс-Шевчик теңдеуімен (теңдеу 5) сипатталады. Mg^{2+} иондарының концентрациясы мен шың биіктігі арасындағы бұл тәуелділік 15ә-суретте анық байқалады.



Сурет 14 – TiO_2-НТ және Ti циклдік вольтамперограммалары, 0,5 М $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC, 5 мВ $с^{-1}$

Алайда, электрод бетіндегі деполяризатордың (Mg^{2+}) беткі концентрациясы да маңызды рөл атқарады. Бірінші циклдан кейін материалдың бұрын белсенді болмаған аймақтарының іске қосылуы нәтижесінде электрхимиялық белсенді бет өзгеріске ұшырайды деп болжаймыз. Бұл беткі концентрацияның артуы нәтижесінде шың биіктігінің өсуімен түсіндіріледі.

Q_a/Q_c қатынасының үш цикл бойынша салыстырылуы (4-кесте) Mg_xTiO_2 тәрізді интеркаляциялық қосылыстардың түзілуі мүмкін екенін көрсетеді.

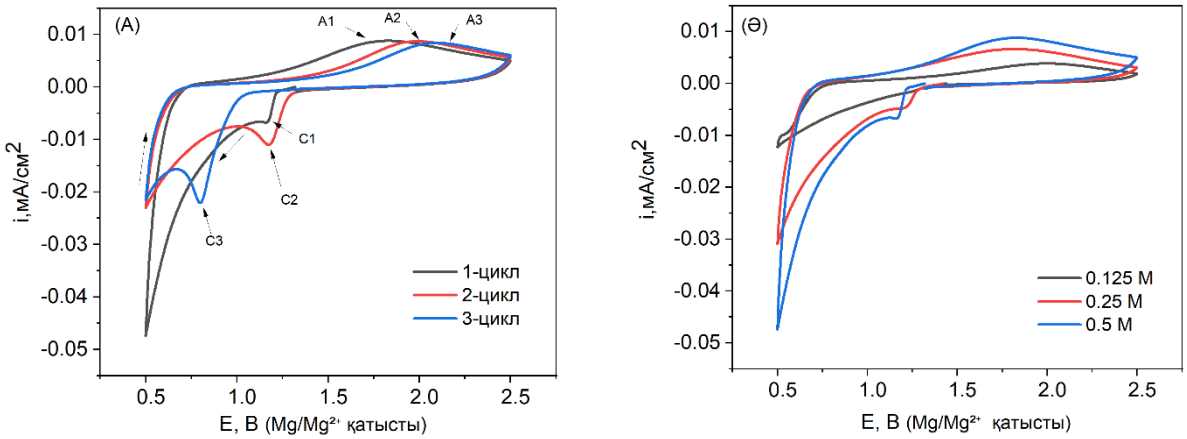
Бірінші циклден кейін магний иондарының катодтық тотықсыздану зарядының (Q_c) мәні анодтық тотығу зарядымен (Q_a) салыстырғанда 1,5 есе жоғары екенін 4-кестеден байқауға болады. Мұндай айырмашылықтың пайда болуы магний мен титанның аралас оксидтерінің (Mg_xTiO_2) түзілуімен байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, магнийдің анодтық еруі кезінде диспропорционирлеу реакциясы жүреді ($Mg^0 \rightarrow Mg^+ + e^-$, $2Mg^+ \rightarrow Mg^{2+} + Mg^0$), бұл анодтық процесте электрондардың санының азаюына алып келеді.

Сонымен бірге, екінші циклде С2 катодтық шыңының тоғы (15а-сурет) ұлғаятыны байқалады. Бұл Mg_xTiO_2 қосылыстарының түзілуімен түсіндіріледі, олар магний иондарының келесі интеркаляция процесін жеңілдетеді. Екінші циклден кейін қатты фазадағы магнийдің белсенділігі артады (Q_c мәні Q_a-дан жоғары болып қала береді), бұл өз кезегінде үшінші циклдегі С3 шыңының тоғының өсуіне алып келеді.

Вольтамперограммалардан (15а-сурет) байқалғандай, цикл саны артқан сайын анодтық шыңның потенциалы оң мәндерге қарай ығысады (А1-ден А3-ке дейін). Сонымен қатар, анодтық тотығу зарядының шамасы цикл сайын біртіндеп азаяды (4-кесте). Бұл тәуелділіктер анодтық процестің цикл артқан сайын қиындай түсетінін көрсетеді. Мұндай құбылыс әрбір циклден кейін пассивтену процесінің жүруімен және SEI қабатының (қатты электролиттік интерфейс) түзілуімен байланысты болуы мүмкін.

Сондай-ақ, 15а-суреттегі вольтамперограммалардың кері жүрісінен поляризациялық кедергі (R_p) мәні есептелді (4-кесте). Rp мәнін анықтау үшін ток нөлге тең нүктенің маңындағы ±20 мВ диапазонындағы сызықты аймақ таңдалды [147, 148]. Rp мәні цикл саны артқан сайын ұлғая түседі, бұл анодтық процестің қиындауымен және, мүмкін, пассивті қабаттың қалыңдығының артуымен байланысты болуы мүмкін [152].

Анодтық және катодтық шыңдардың табиғатын анықтау мақсатында циклдік вольтамперограммалар (ЦВА) әртүрлі концентрациялар жағдайында да алынды. 15ә-суреттен байқауға болады, концентрацияның артуына байланысты ЦВА тоғының да бірізді түрде артатыны байқалады. Сондықтан, анодтық және катодтық шыңдар магнийдің тұнуы мен еруі процестеріне сәйкес келеді деп айтуға болады.

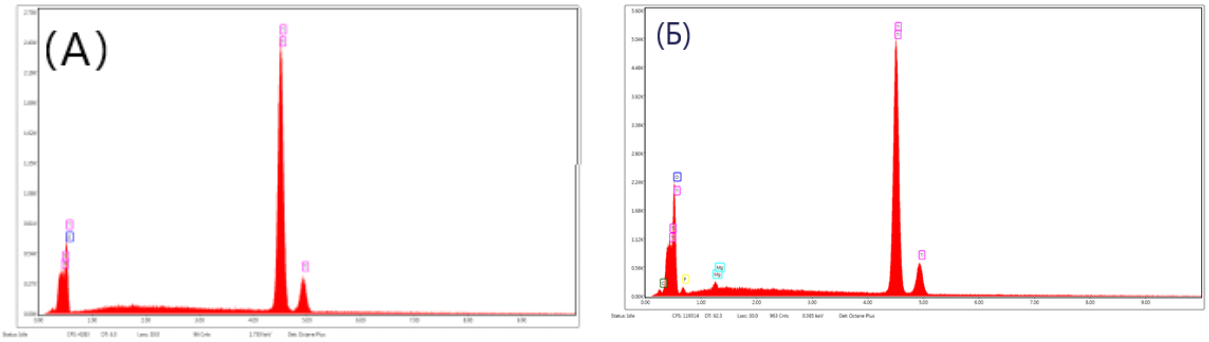


Сурет 15 – TiO_2-НТ циклдік вольтамперограммалары. а) Алғашқы үш циклі, 0,5 М $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC, 5 мВ $с^{-1}$; ә) электролиттің жоғары концентрацияларында, 5 мВ $с^{-1}$

Кесте 4 – Катодтық және анодтық процестердің электр мөлшерінің мәндері, сондай-ақ әртүрлі циклдардағы поляризацияға төзімділік

Цикл	Q_c, мС	Q_a, мС	Q_c/Q_a	R_p, кΩ·$см^2$
1	2,31±0,10	1,56±0,08	1,48±0,05	51,63±1,50
2	1,58±0,08	1,34±0,07	1,18±0,05	102,25±3,10
3	1,42±0,07	1,24±0,06	1,46±0,05	132,45±5,60

Пайда болған катодтық шың магний иондарының анодтық материалға интеркаляциялану процесін көрсетеді деген болжамды растау үшін, электрод бетіне энергия-дисперсиялық рентгендік спектрлік (ЭДС) талдау интеркаляцияғадейін және кейін жүргізілді (Сурет 16а, б сәйкесінше). 16б-суреттегі спектрлік талдау нәтижелері электрод бетінде магний элементіне сәйкес келетін сигналдардың бар екенін көрсетті, бұл Mg^{2+} иондарының анод материалына сәтті интеркаляцияланғанын растайды.



Сурет 16 – А) TiO_2 НТ интеркаляцияға дейінгі және Б) интеркаляциядан кейінгі TiO_2 НТ ЭДС спектрлері

Бұдан бөлек, әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында алынған ЦВА деректерін талдау арқылы, электродта жиналған жалпы зарядтың құрамдас бөліктерін анықтауға болады (17-сурет). Әдетте, өлшенетін ток (i) сканерлеу жылдамдығына тәуелді дәреже заңына бағынады [153]:

$$i(V) = a\upsilon^b \quad (1)$$

$$\lg i(V) = b\lg\upsilon + \lg a \quad (2)$$

Мұндағы a және b – реттелетін параметрлер, ал υ – сканерлеу жылдамдығы. b көрсеткішінің мәндері анодтық және катодтық сканерлеу кернеулеріне байланысты $\log i$ – $\log \upsilon$ графигінің еңіс сызығынан анықталды (17-сурет).

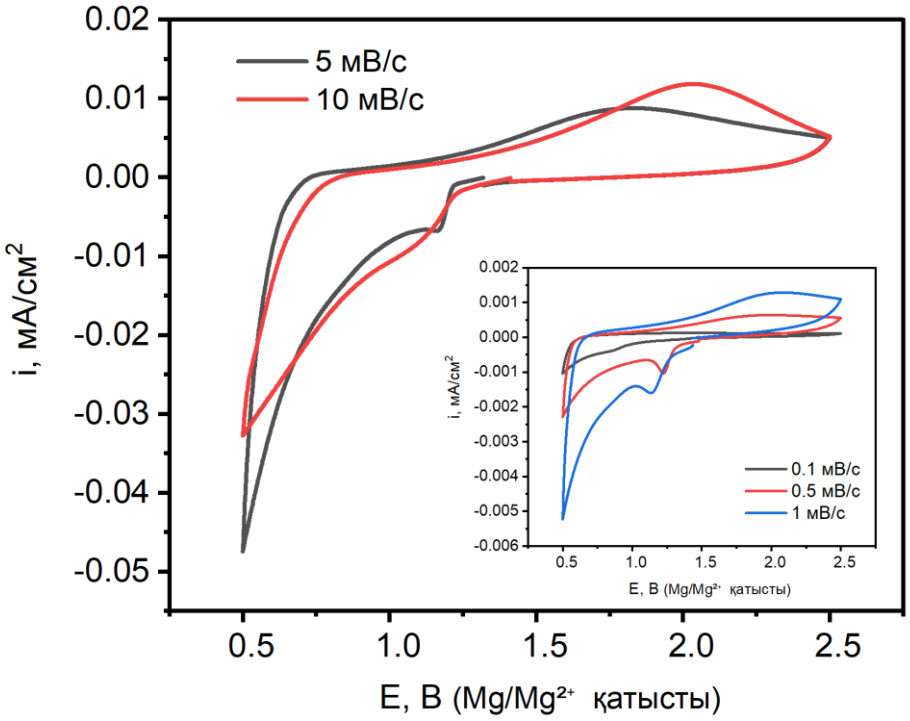
“b” дәрежелік көрсеткіші $lg\, i$ – $lg\, \upsilon$ тәуелділігінен (17-сурет) алынған, яғни логарифмдік координаттардағы сызықтық графиктің көлбеу бұрышына сәйкес есептелді. Бұл табылған b мәндері өлшенген токтың сипатын сипаттайды [151, 152].

1,2 В потенциалда TiO_2 бетінде магнийдің катодтық тотықсыздануы кезінде b көрсеткішінің мәні 0,68-ге тең болды, бұл электрхимиялық реакцияның жүріп жатқанын, яғни токтың фарадейлік сипатта екенін көрсетеді (18а-сурет).

Фарадейлік процесс жағдайында Mg^{2+} иондарының титан оксиді фазасына диффузиясы жүзеге асады, және бұл кезде ток сканерлеу жылдамдығының квадрат түбіріне пропорционалды болады. Бұл келесі теңдеумен сипатталады [156]:

$$i = nFAC^*D^{\frac{1}{2}}\upsilon^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{2}}\chi(bt) \quad (3)$$

мұндағы C^* – электрод материалдарының беткі концентрациясы; α – заряд тасымалдау коэффициенті; D – химиялық диффузия коэффициенті; n – электродтық реакцияға қатысатын электрондар саны; A – электрод материалының беткі ауданы; F – Фарадей тұрақтысы; R – универсал газ тұрақтысы; T – температура; χ-*функциясы* – толқын бойындағы кез келген нүктеде таза сандық мәнге ие.

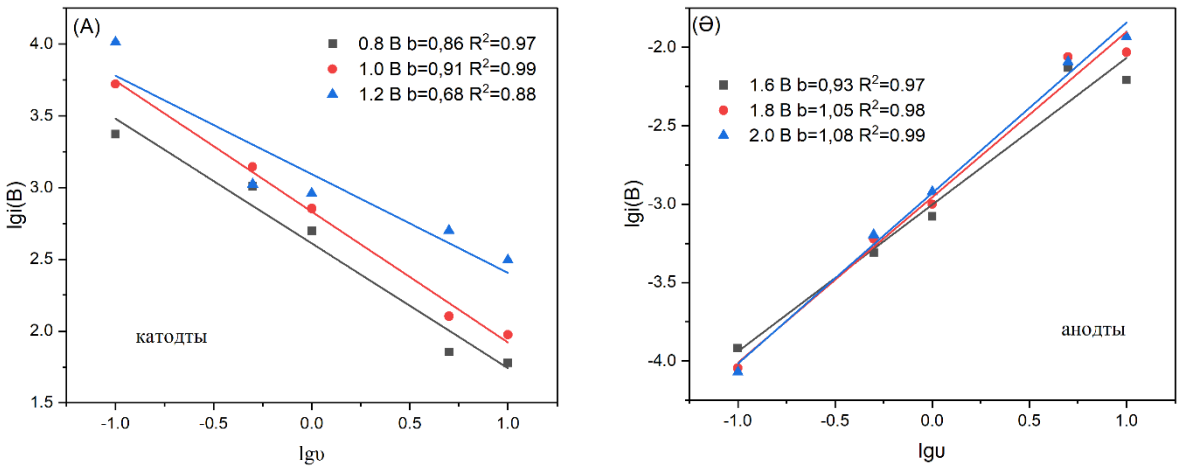


Сурет 17 – Әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында 0,5 М $Mg(TFSI)_2$/EC/DMC ішіндегі TiO_2 нанотүтіктерінің циклдік вольтамперограммалары.

Магнийдің анодтық тотығуы жағдайында *b* көрсеткішінің мәні 1-ге жақын немесе одан сәл ғана асып түседі (0,93–1,08 диапазонында) (18ә-сурет). Мұндай жағдайда электрхимиялық реакцияның рөлі төмен бағалануы мүмкін немесе өлшенетін ток фарадейлік емес сипатта болады және келесі теңдеумен түсіндіріледі [149].

$$i = C_d A \upsilon \qquad (4)$$

мұндағы i – заряд тоғы, ал C_d – қос электрлік қабаттың сыйымдылығы.



Сурет 18 – Әртүрлі потенциалдар мен әртүрлі сканерлеу жылдамдығында (Mg/Mg^{2+} тәуелді) lg(i)-нің lg(υ)-ге токтардың тәуелділік графигі.

(4)-теңдеудегі қатаң сызықтық тәуелділік жоғары сканерлеу жылдамдықтарында токтың сыйымдылықты зарядталуының басым болуына, ал төмен жылдамдықтарда – диффузиялық құрамдастың басым болуына алып келуі мүмкін. Сондықтан дәрежелік көрсеткіштің (b) мәндері, әдетте, 0.5-тен жоғары және 1-ге жақын аралықта болады.

Катодтық шың тоғының тығыздығы i_{pc} мен сканерлеу жылдамдығының квадрат түбірі ($\upsilon^{1/2}$) арасындағы сызықтық тәуелділік (19-сурет) магний иондарының интеркаляциясы диффузиямен шектелетін үдеріс екенін растайды.

i_{pc} – $\upsilon^{1/2}$ тәуелділігінің сызықтылығы магний иондарының диффузия коэффициентін (D_{Mg}) Randles–Ševčik теңдеуі арқылы есептеуге мүмкіндік береді [37]:

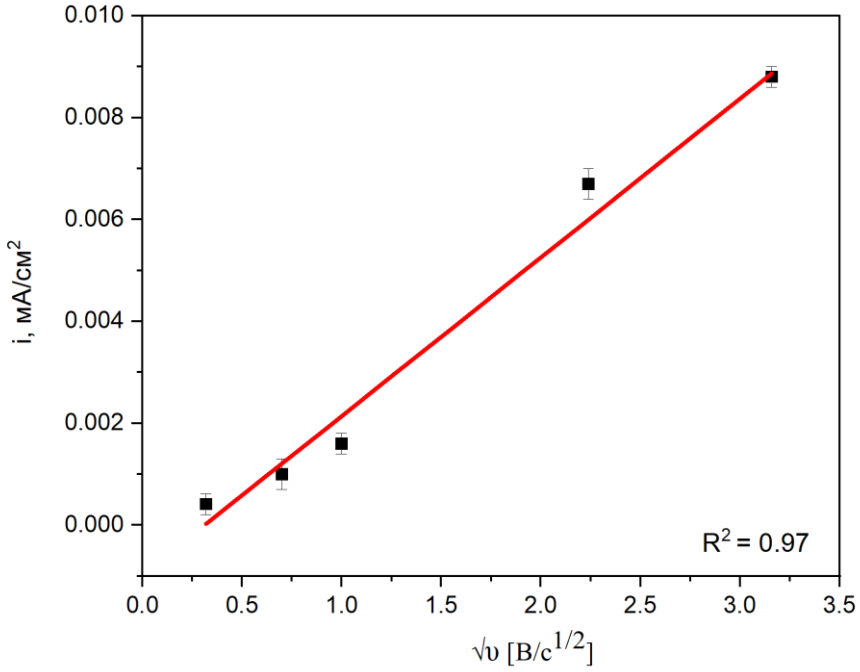
$$I_p = 0{,}4463n^{3/2}F^{3/2}CAR^{-1/2}T^{-1/2}D_{CV}^{1/2}\upsilon^{1/2} \quad (5)$$

мұндағы n – реакция кезінде бір молекулаға келетін электрондар саны, F – Фарадей тұрақтысы, C^* – Mg^{2+} иондарының мольдік концентрациясы, S – электродтың беткі ауданы, R – газ тұрақтысы, T – абсолюттік температура, D – химиялық диффузия коэффициенті ($см^2 \cdot с^{-1}$), ал υ – сканерлеу жылдамдығы ($В \cdot с^{-1}$).

Циклдік вольтамперометрия әдісі арқылы есептелген магний иондарының диффузия коэффициенті (D_{Mg}) $1{,}51 \cdot 10^{-10}$ $см^2 \cdot с^{-1}$-ке тең болды.

Катодтық және анодтық шың токтарын, сондай-ақ олардың ығысуын талдау қайтымсыз электродтық кинетика теңдеуі негізінде жүргізілді [38].

$$i_p = 0{,}227nFACk^0 exp\left[-\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)\left(E_p - E^{0\prime}\right)\right] \quad (6)$$



Сурет 19 – 0,5 М $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC электролитінде $\upsilon^{1/2}$-ге катодтың ең жоғарғы ток тығыздығының i_{pc} тәуелділігі

мұндағы i_p – шың тоғы, C – электролиттегі концентрация, k_0 – стандартты немесе ішкі жылдамдық константасы, n – электродтық процеске қатысатын электрондар саны, E_0 – формальді реакция потенциалы.

Әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында алынған lni_p – $(E_p - E_0)$ графигі бойынша тасымалдау коэффициенттері α = 0,17 (тотықсыздану) және β = 0,83 (тотығу), сондай-ақ тотықсыздану үшін жылдамдық константасы $k = 1{,}55 \cdot 10^{-10}$ см·с$^{-1}$ анықталды. α коэффициентінің төмен мәні және магнийдің TiO_2-ге интеркаляциялану жылдамдығының төмен болуы, бұл электродтық реакцияның баяу жүретінін көрсетеді.

Алынған реакция жылдамдығының мәні наноталшықты TiO_2-ге магнийдің интеркаляциясын зерттеген жұмыспен [148] салыстырғанда, магний иондарының TiO_2 нанотүтіктеріне баяу әрі салыстырмалы түрде қайтымсыз түрде интеркаляцияланатынын (электрхимиялық кезеңде) көрсетеді [155].

TiO_2 нанотүтіктердің электрхимиялық қасиеттерін гальваностатикалық заряд-разряд әдісімен зерттеу нәтижесінде олардың магний иондарының интеркаляциясы мен деинтеркаляциясы процестеріне әсері анықталды. 1–50 цикл аралығында алынған заряд-разряд қисықтарының вольтамперограммалары (20-суретте көрсетілген) электрод материалының электрхимиялық тұрақтылығын айқын сипаттайды. Алғашқы бірнеше

циклдерде (1-5) қисықтардың пішіні тез тұрақтанып, бұл материалдың құрылымдық және электрохимиялық бейімделу процесінің бастапқы кезеңдерде жүзеге асатынын көрсетеді.

Одан әрі циклдер саны 50-ге дейін артқан жағдайда да қисықтардың жалпы пішіні айтарлықтай өзгеріске ұшырамайды. Разрядтық сыйымдылық барлық циклдер бойы тұрақты сақталып, төмендеу үрдісі байқалмайды. Бұл нәтиже зерттелген жүйенің циклдік тұрақтылығы жоғары екенін дәлелдейді.

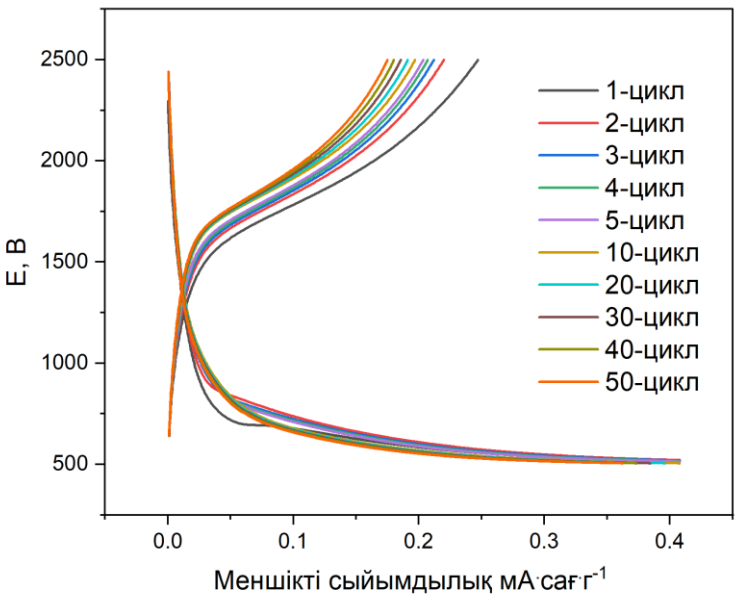
Сонымен қатар, разрядтық сыйымдылық зарядтық сыйымдылықтан жоғары деңгейде сақталады. Мұндай айырмашылық поляризациялық құбылыстардың болуын, сондай-ақ магний иондарының интеркаляция–деинтеркаляция процестерінің кинетикалық тұрғыдан толық қайтымсыздығын білдіреді. Зарядтық және разрядтық қисықтардың арасындағы айырмашылық деградациялық құбылыстармен және электрод бетінде пассивтендіргіш қабаттардың түзілуімен түсіндіріледі. Дегенмен, алғашқы 50 цикл аралығында бұл факторлардың ықпалы шамалы ғана болып табылады.

Жалпы алғанда, алынған нәтижелер 50 цикл жүргізу материалдың электрохимиялық тұрақтылығын сенімді бағалау үшін жеткілікті екенін көрсетті. Разрядтық сыйымдылықтың сақталуы мен қисықтардың қайталанбалығы жүйенің тұрақты жұмыс режиміне жеткенін, ал деградациялық құбылыстардың тек зарядтық және разрядтық сыйымдылықтар арасындағы айырмашылық түрінде ғана байқалатынын дәлелдейді.

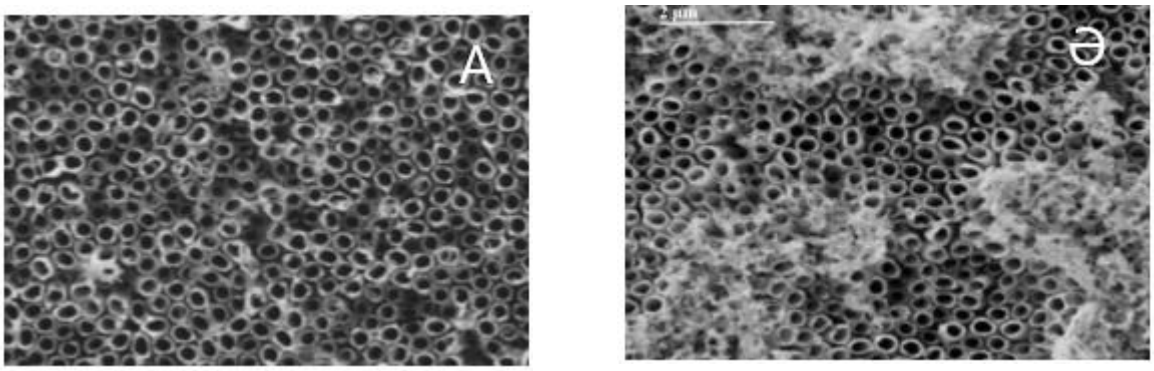
Циклдік вольтамперометрия және гальваностатикалық заряд–разряд сынақтарының нәтижелері бойынша, нанотүтіктерде магний иондарының интеркаляциясы орын алғанымен, деинтеркаляция үдерісі шектеулі екені байқалады, бұл қайтымдылықтың төмендігін көрсетеді.

Осылайша, СЭМ талдауы 50 циклдан кейін де TiO_2 нанотүтікшелерінің морфологиясы жалпы сақталатынын және бұл разрядтық сыйымдылықтың тұрақтылығын қамтамасыз ететінін көрсетеді (21-сурет). Алайда беткі тұнбалардың және пассивтендіргіш қабаттардың түзілуі поляризацияның артуына және заряд тасымалдау кедергісінің ұлғаюына әкеледі, соның салдарынан зарядтық сыйымдылық біртіндеп төмендейді.

Жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде 50 циклге дейін разрядтық сыйымдылықтың салыстырмалы түрде тұрақты сақталуы TiO_2 нанотүтіктердің магний иондарының қайталанатын интеркаляция/деинтеркаляция процестеріне белгілі бір деңгейде төтеп бере алатынын көрсетті. Дегенмен, зарядтық сыйымдылықтың төмен мәндер көрсетуі және жалпы разрядтық сыйымдылықтың өте аз болуы (шамамен 0,4 мА·сағ/г деңгейінде) TiO_2 нанотүтіктердің магний-иондық батареяларда қолданылуы бірқатар шектеулерге ұшырайтынын байқатады.



Сурет 20. TiO_2 НТ елу циклінің ток жылдамдығы 1С заряд-разрядтық кернеу профильдері



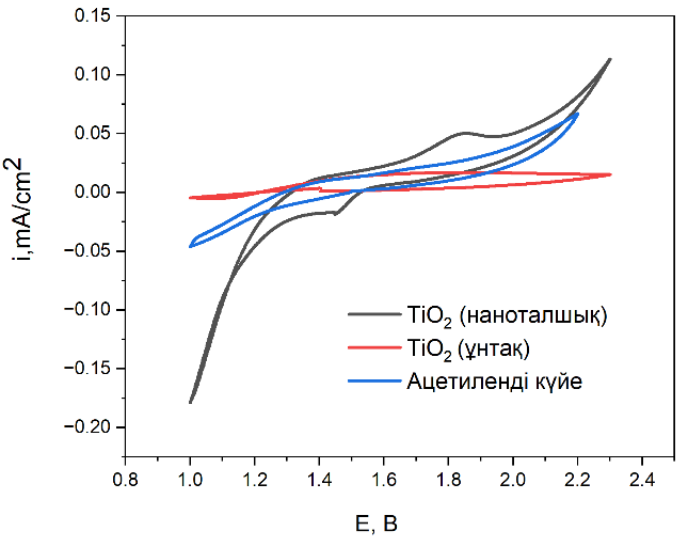
Сурет 21 – Интеркаляцияға дейінгі және 50 циклдан кейін түсірілген TiO_2 НТ СЭМ суреттері

Бұл құбылыстың негізгі себептері толық анықталмағанымен, магний иондарының үлкен иондық радиусы, екі зарядты табиғаты және қатты фаза ішіндегі баяу диффузиясы электрод материалында интеркаляция процестерінің шектелуіне алып келетіні белгілі. Осыған байланысты, сыйымдылықтың төмен мәндері материалдың табиғи шектеулерін немесе қолданылған электролит әсерін көрсетуі ықтимал.

Соған қарамастан, разрядтық сыйымдылықтың 50 цикл бойы салыстырмалы тұрақтылықпен сақталуы TiO_2 нанотүтіктердің құрылымдық беріктігін және циклдеу кезіндегі механикалық тұрақтылығын дәлелдейді. Бұл қасиеттер материалды болашақта тереңірек зерттеуге негіз болады. Алдағы зерттеулер ең алдымен TiO_2 негізіндегі анодтарда магний иондарының төмен сыйымдылық көрсету себептерін анықтауға бағытталуы тиіс.

3.2.2 TiO_2 наноталшықтарының электрхимиялық сипаттамаларын зерттеу

Наноталшықты TiO_2 негізіндегі анодтық материалдың магний иондарын интеркаляциялау кезіндегі электрхимиялық қасиеттерін бағалау да этиленкарбонат (EC) және диметилкарбонат (DMC) қоспасындағы $Mg(TFSI)_2$ электролитінде жүргізілді. Сондай-ақ, наноталшықты титан оксидінің және коммерциялық ұнтақтың циклдік вольтамперограммаларын салыстыру нәтижесінде, наноталшықты құрылымның магний иондарын интеркаляциялау үшін анағұрлым қолайлы екені анықталды. Сонымен қатар, тек ацетиленді күйенің (титан оксидінсіз) пайдалана отырып жеке тәжірибе жүргізілді. Бұл тәжірибенің мақсаты – электродтың меншікті сыйымдылығына және электрхимиялық реакцияларға күйенің ықпалын айқындау болды. Нәтижесінде вольтамперограммаларда ешқандай шыңдар тіркелмеді, бұл өз кезегінде ацетилен күйесінің электрхимиялық процестерге айтарлықтай үлес қоспайтынын көрсетті. (Сурет 22).

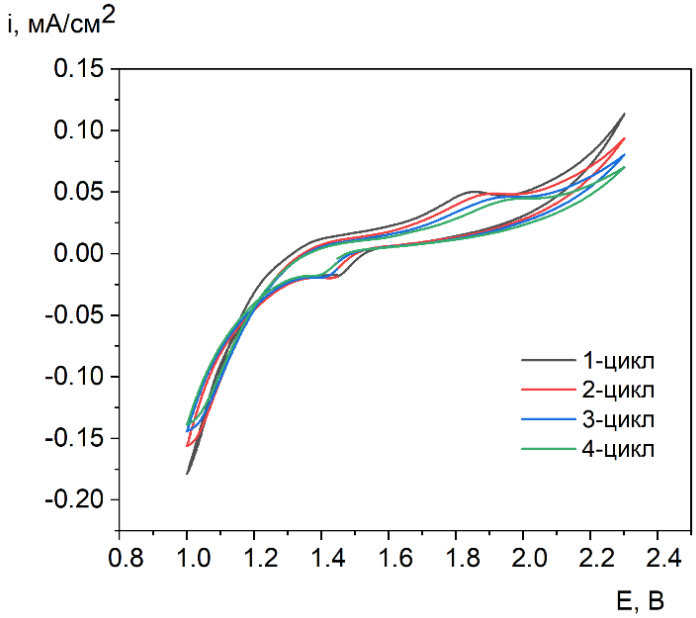


Сурет 22 – Коммерциялық, наноталшықты TiO_2 және ацетиленді күйенің циклдік вольтамперограммалары, 0,5 М $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC, 10 мВ $с^{-1}$

ЦВА нәтижелері бойынша бірінші төрт циклдің қисықтары 23-суретте көрсетілген. Алғашқы циклдерде шамамен 1,45 В (катодтық) және 1,83 В (анодтық) деңгейінде айқын редокс-шыңдар байқалды. Бұл TiO_2 құрылымына Mg^{2+} иондарының интеркаляциясы мен деинтеркаляция процестеріне сәйкес келеді. Алайда цикл саны артқан сайын бұл шыңдар сәйкесінше теріс (катодтық) және оң (анодтық) бағытта ығысып отырды. Мұндай өзгеріс жүйедегі поляризацияның артуын және электрхимиялық процестердің кинетикасының нашарлауын көрсетеді.

Сонымен қатар, үшінші және төртінші циклдерде шың токтарының айтарлықтай төмендегені байқалды. Бұл құбылыс TiO_2 материалының $Mg(TFSI)_2$/EC:DMC электролитінде тұрақты жұмыс істемейтінін, яғни оның циклдік тұрақтылығының төмен екенін білдіреді. Мұндай тұрақсыздықтың себептері ретінде материал құрылымындағы өзгерістер немесе интеркаляция барысында электрод бетінде пассивацияға әкелетін жанама процестер болуы мүмкін.

Жалпы алғанда, алынған нәтижелер бастапқыда электрхимиялық белсенділік бар екенін көрсеткенімен, бұл ортада ұзақмерзімді циклдеуге жарамдылығы шектеулі екенін дәлелдейді.



Сурет 23 – Наноталшықты TiO_2 0,5 М $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC электролитіндегі циклдік вольтамперограммалары, 10 мВ $с^{-1}$

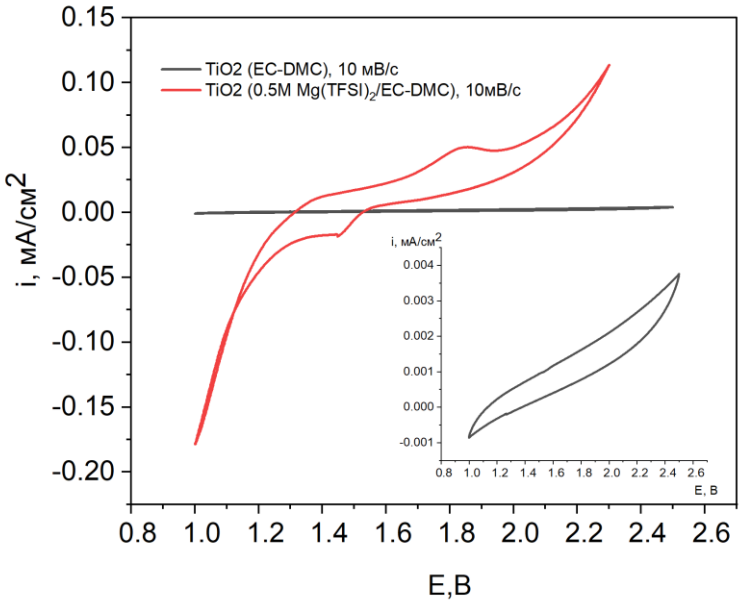
TiO_2 анодтық материалының электрхимиялық әрекетін тереңірек түсіну мақсатында екі түрлі электролитте ЦВА зерттеулері жүргізілді:

1. Магний тұзы $Mg(TFSI)_2$ қосылған EC:DMC ерітіндісінде,
2. Тек таза EC:DMC ерітіндісінде, яғни магний иондары жоқ жағдайда.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, магний тұзы жоқ электролитте вольтамперограммаларда айқын редокс-шыңдар байқалмайды, ал тіркелген ток тығыздығы әлдеқайда төмен болады. Бұл еріткіштегі TiO_2 құрылымына иондардың интеркаляциялануы және деинтеркаляциялануы жүзеге аспайтынын көрсетеді (Сурет 24). Сондықтан, магний тұзы бар электролиттегі шыңдардың пайда болуы Mg^{2+} иондарының TiO_2 анодына енгізілуі мен шығарылуына байланысты екені анықталды.

Осы салыстыру арқылы еріткіштің (EC:DMC) және қосымша химиялық реакциялардың TiO_2 электрхимиялық белсенділігіне әсері аз екені анықталып,

зерттеліп отырған жүйедегі негізгі электрхимиялық процесстің Mg^{2+} иондарының қатысуымен жүзеге асатыны сенімді түрде дәлелденді.



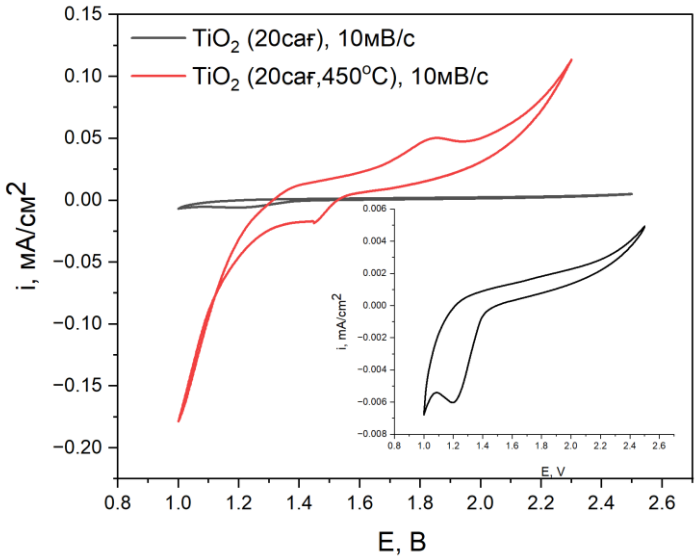
Сурет 24 – Наноталшықты TiO_2 0,5 М $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC және таза EC/DMC электролиттеріндегі циклдік вольтамперограммалары, 10 мВ $с^{-1}$

Алынған материалдың құрылымдық ерекшеліктерінің электрхимиялық қасиеттерге қалай әсер ететінін және анодтық материалдың магний иондарының интеркаляциясы мен деинтеркаляциясындағы тиімділігін бағалау мақсатында TiO_2 гидротермиялық синтезден кейін және 450°С температурада өңдеуден өткеннен кейінгі нәтижелер салыстырылды. Нәтижелер көрсеткендей, күйдірілмеген электродта тек катодтық шыңдар байқалды, яғни материалға магний иондарының интеркаляциясы орын алғанымен, анодтық шыңдар анық көрінбеді. Бұл жағдай Mg^{2+} иондарының TiO_2 құрылымынан тиімді шығарылмауын, яғни деинтеркаляция процессінің нашарлығын көрсетеді. Сонымен қатар, бұл электродтың электрхимиялық кері реакцияға қабілетсіз екенін білдіреді.

Ал 450°С температурада күйдірілген электродта екі бағытта да, яғни катодтық және анодтық редокс-шыңдар айқын көрініп, циклдік процесстердің қайтымдылығы жоғары болды (Сурет 25). Бұл күйдірудің TiO_2 құрылымын кристалдандырып, дефектілерді азайтып, иондардың еркін қозғалысына жағдай жасағанын дәлелдейді.

TiO_2 анодтық материалының электрхимиялық процестерінің кинетикасын тереңірек зерттеу үшін циклдік вольтамперометрия әртүрлі потенциал берілу жылдамдықтарында жүргізілді. Потенциал берілу жылдамдығын өзгерту зарядтау-разрядтау процестерінің қарқынына, диффузиялық шектеулерге әсерін бағалауға және реакцияның беткі немесе иондардың диффузиясына тәуелділігін анықтауға мүмкіндік береді.

Потенциал берілу жылдамдығы артқан сайын катодтық шыңдар теріс бағытқа, ал анодтық шыңдар оң бағытқа ығысады, бұл электродтық процестердегі поляризацияның жоғарылауымен байланысты (Сурет 26). Сонымен қатар, потенциал берілу жылдамдығы ұлғайған сайын шың токтарының амплитудасы да өседі, бұл потенциалдың жылдам өзгеруіне байланысты реакциялардың қарқындырақ өтуін көрсетеді.



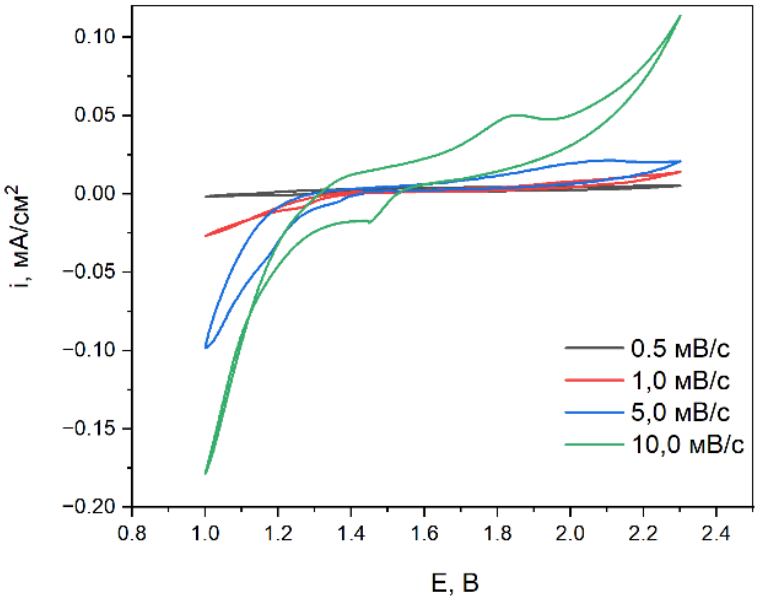
Сурет 25 – Наноталшықты TiO_2 термиялық өдеуге дейін және кейінгі 0,5 M $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC электролитіндегі циклдік вольтамперограммалары, 10 мВ $с^{-1}$

Ал өте төмен жылдамдықтарда токтар айтарлықтай төмендеп, шыңдар анық көрінбеуі мүмкін. Бұл жүйенің тынысталуына және процестердің динамикасының бәсеңдеуіне байланысты.

Осы талдау магний иондарының TiO_2 құрылымына интеркаляциясы мен деинтеркаляциясының кинетикалық және диффузиялық ерекшеліктерін толық түсінуге мүмкіндік береді.

Данном және әріптестері [157] ұсынған мәліметтерге сәйкес, ЦВА қисығының астындағы аудан жинақталған жалпы зарядты көрсетеді, ол диффузиямен бақыланатын процестермен қатар, сыйымдылық үлесін де қамтиды. Алайда, циклдік вольтамперограммаларда анодтық және катодтық шыңдардың айқын көрінбеуі себепті, заряд тасымал механизміне дәлірек талдау жүргізу үшін тұрақты потенциалдар әдісі қолданылды. Потенциалдар анодтық толқын маңында (шамамен 1,4 В) таңдалып, олардың негізінде токтың (i) сканерлеу жылдамдығына (υ) тәуелділігі талданды (Сурет 27). Өлшенген ток (i) мен сканерлеу жылдамдығы (υ) арасындағы байланыс 1-формуламен сипатталады [157]. Заряд сақтау механизмімен байланысты b коэффициентінің мәні электродтық материалдағы кинетикалық үдерістердің табиғатын сипаттайтын маңызды параметр болып табылады [157]. Зерттеу

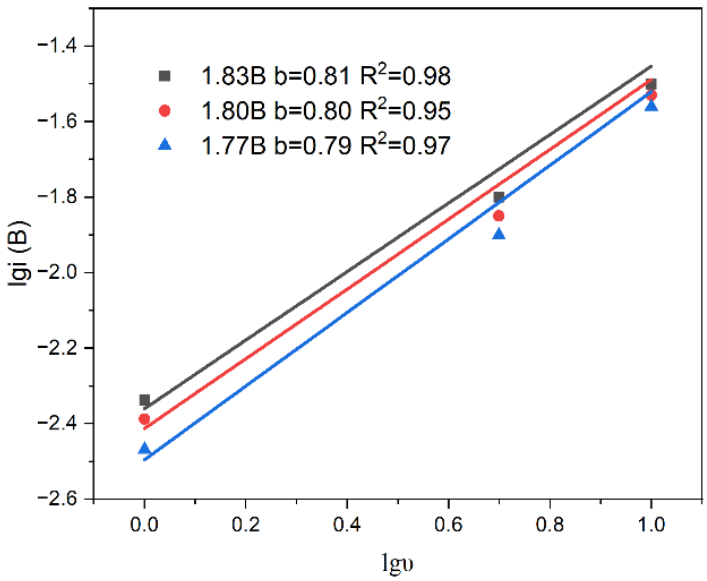
нәтижелері бойынша, анодтық реакциялар үшін b коэффициентінің мәні 0,77–0,83 аралығында болғаны анықталды (сканерлеу жылдамдығы 1–10 мВ·с$^{-1}$ аралығында). Бұл заряд жинақтаудың аралас механизмі бар екенін көрсетеді, яғни жүйеде диффузиямен шектелетін интеркаляция және беткі псевдоемкостық реакциялар қатар жүріп жатады. Мұндай аралас сипат наноқұрылымды электрод материалдарына, соның ішінде TiO_2 негізіндегі анодтарға, тән қасиет болып табылады, себебі олардың жоғары меншікті беткі ауданы және кеуекті құрылымы иондардың диффузиясын жеңілдетіп, бір уақытта беткі реакцияларға да жағдай жасайды [139].



Сурет 26 – Наноталшықты TiO_2 0,5 М $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC және таза EC/DMC электролиттеріндегі әр түрлі потенциал берілу жылдамдықтарындағы циклдік вольтамперограммалары

Циклдік вольтамперограмма нәтижелерін Рандлеса–Шевчика теңдеуі бойынша (5-теңдеу) өңдеу барысында диффузиялық тасымал процесі анықталып, Mg^{2+} иондарының диффузия коэффициенті D_{Mg2+}= 5,70 10^{-11} см^2/с мәніне тең болды (Сурет 28).

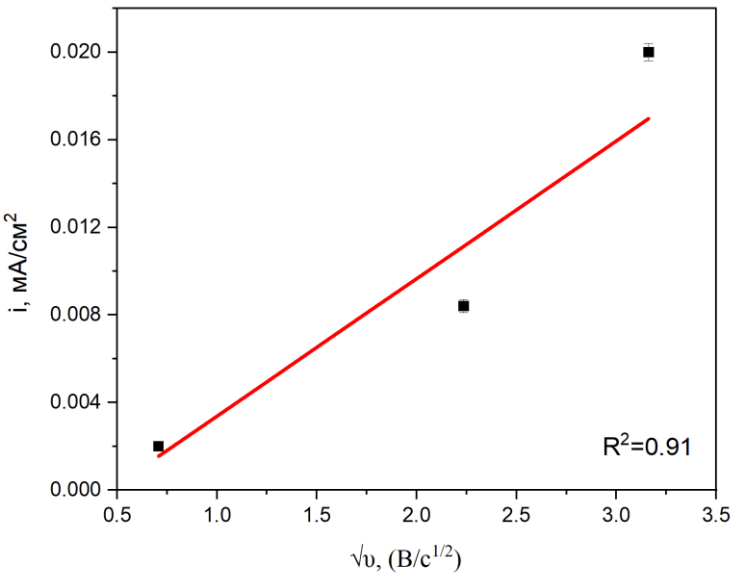
TiO_2 электродының электрхимиялық кинетикасын бағалау нәтижелері бойынша әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында алынған ln – (E_p–E_0) графигі негізінде электрон тасымалдау коэффициенттері анықталды: тотықсыздану үшін α = 0,22 және тотығу үшін β = 0,78. Сонымен қатар, магний иондарының интеркаляциясына сәйкес келетін реакция жылдамдығының тұрақтысы k=1,67×10^{-11} см·с$^{-1}$ деңгейінде бағаланды.



Сурет 27 – Әртүрлі потенциалдар мен әртүрлі сканерлеу жылдамдығында (Mg/Mg^{2+} тәуелді) lg(i)-нің lg(υ)-ге токтардың тәуелділік графигі.

Анықталған α коэффициентінің төмен мәні және интеркаляция жылдамдық константасы магний иондарының TiO_2 құрылымына баяу және шектеулі түрде енетінін көрсетеді. Бұл нәтиже электрхимиялық үдерістің баяу және салыстырмалы түрде қайтымсыз сипатта өтетінін айғақтайды.

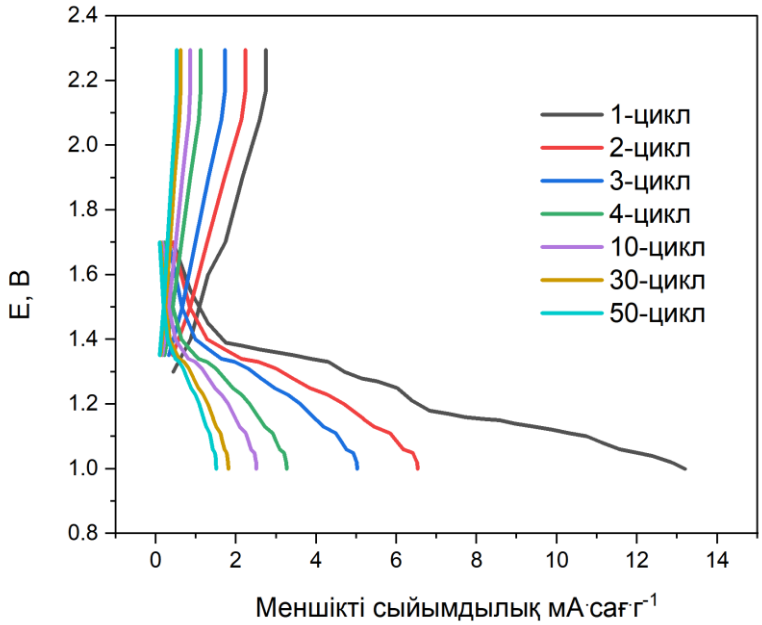
Алынған көрсеткіштер электрхимиялық анодтау әдісімен алынған TiO_2 нанотүтіктерімен салыстырғанда магнийдің интеркаляциясы баяу жүретінін және процестің электрхимиялық кезеңі негізінен қайтымсыз сипатта болатынын растайды.



Сурет 28 – 0,5 М $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC электролитінде $\upsilon^{1/2}$-ге катодтың ең жоғарғы ток тығыздығының i_{pc} тәуелділігі

Наноталшықты TiO_2 негізіндегі электродтың 1С ток жылдамдығындағы гальваностатикалық заряд/разряд қисықтары оның магний иондарын интеркаляциялау және қайтымдылық қасиеттерін бағалауға мүмкіндік береді (Сурет 29). Екінші циклде алынған деректерге сәйкес, электродтың зарядтық сыйымдылығы 13,25 мА·сағ/г-тан 6,5 мА·сағ/г-қа дейін күрт төмендеген. Бұл алғашқы цикл барысында материал бетінде қайтымсыз процестердің жүретінін және тұрақты SEI қабатының түзілуі мүмкін екенін көрсетеді.

Сонымен қатар, разрядтық сыйымдылықтың 2,7 мА·сағ/г-тан 2,28 мА·сағ/г-қа дейін төмендеуі материалдың қайтымдылық деңгейінің шектеулі екенін көрсетеді. Мұндай айырмашылықтар Mg^{2+} иондарының құрылымға толық интеркаляцияланып, келесі циклдерде сол көлемде кері деинтеркаляциялана алмауымен түсіндіріледі. Бұл TiO_2 материалына тән ион өткізгіштік арналарының жеткіліксіздігімен және магний иондарының салыстырмалы түрде баяу диффузиясымен байланысты.



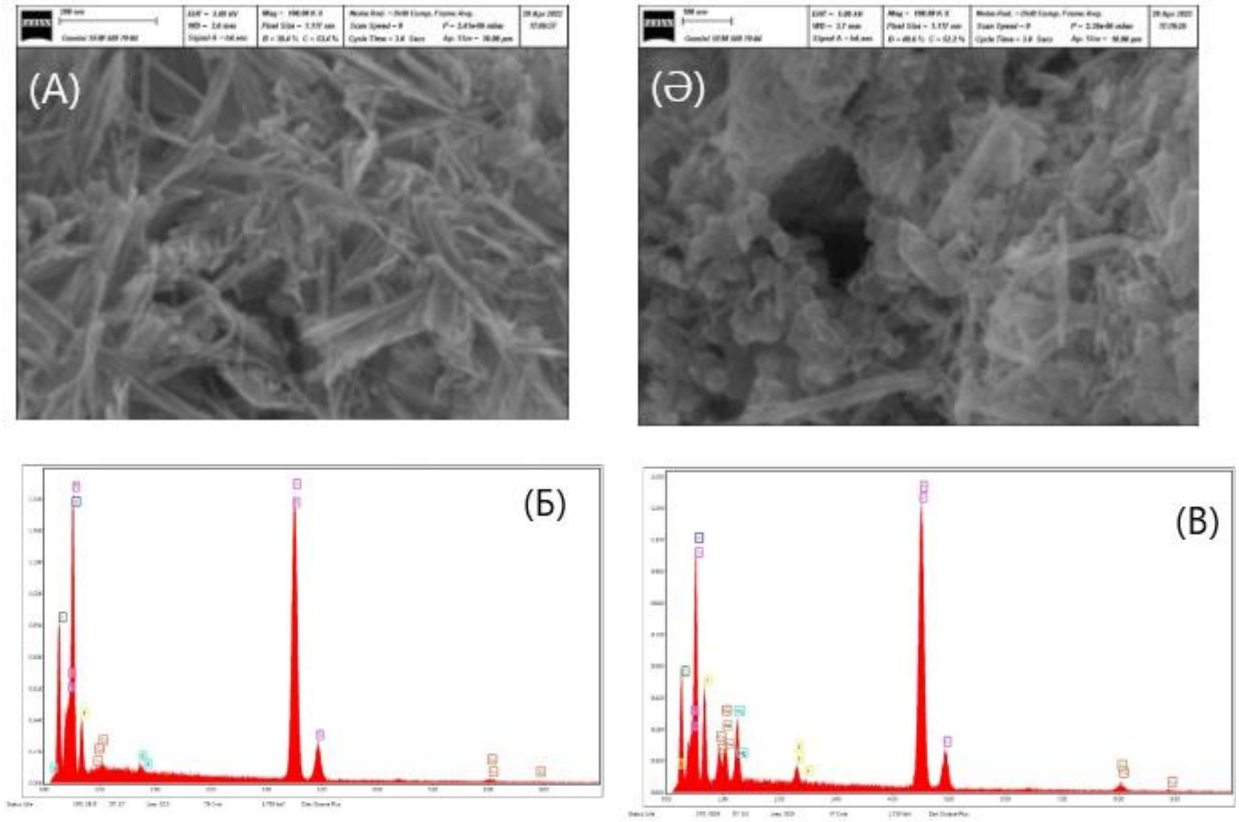
Сурет 29 – 1С ток жылдамдығындағы TiO_2 наноталшықтардың гальваностатикалық заряд-разряд қисықтарының кернеу профильдері

Гальваностатикалық қисықтарда байқалатын айқын емес плато аймақтары және қисықтардың көлбеу сипаты материалдағы интеркаляция үдерісінің фазалық ауысусыз, диффузиямен шектелген сипатта жүретінін дәлелдейді. Мұндай әрекет псевдокапаситивті немесе фарадей заңы бойынша жүрмейтін процестердің басым екенін білдіреді.

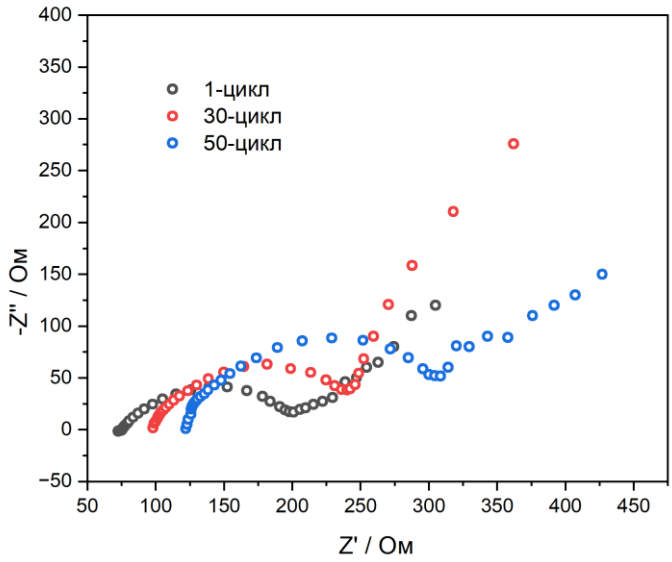
Жалпы алынған деректер электрод материалының алғашқы циклда жоғары заряд қабылдайтындығын көрсеткенімен, кейінгі циклдарда оның разрядтық сыйымдылығының едәуір кемитінін айқындайды. Магний иондарымен көпреттік жұмыс істеудің морфологиялық салдарын бағалау үшін

50 циклдан кейінгі TiO_2 наноталшықтары СЭМ және ЭДС әдістерімен зерттеліп, бастапқы күймен салыстырмалы талдау жүргізілді (Сурет 30). СЭМ бейнелері интеркаляциядан кейін беткі құрылымның айқын өзгергенін көрсетеді: талшықтардың пішіні бұзылып, беті кедір-бұдырланады, ал жекелеген аймақтарда агрегация/жабысып қалу белгілері байқалады (Сурет 30ә). Мұндай өзгерістер Mg^{2+} иондарының матрицаға енуі кезінде туындайтын ішкі кернеулермен, жергілікті аморфтанумен және ықтимал құрылымдық-фазалық қайта құрулармен (соның ішінде бетте SEI-тәрізді қабаттың өсуімен) байланысты болуы мүмкін.

ЭДС арқылы алынған элементтік талдау Mg элементінің бар екенін растайды (Сурет 30в), бұл толық деинтеркаляцияның жүрмегенін және Mg-дің құрылымда немесе бетте ұсталып қалуын білдіруі мүмкін. Сонымен бірге, оттегі мен титан сигналдарының таралуындағы өзгерістер Mg^{2+}-тің талшық архитектурасына әсерін көрсетеді: белсенді бет ауданының кемуі, иондық тасымал жолының ұзаруы және контакттық кедергілердің артуы мүмкін. Сыйымдылықтың цикл бойынша төмендеуі, сондай-ақ EIS-те жартышеңбер диаметрінің ұлғаюы арқылы көрінетін R_{ct} және R_s өсуі (аралық қабат/тасымал кедергілерінің артуы) осы тұжырымды растайды (Сурет 31) (Кесте 5).



Сурет 30 – TiO_2 наноталшықтарының интеркаляцияға дейінгі (А) және 50 циклден кейінгі (Ә) СЭМ суреттері мен интеркаляцияға дейінгі (Б) және 50 циклден кейінгі (В) ЭДС спектрлері



Сурет 31 – 1, 30, 50 циклден кейін түсірілген Найквист графиктері

Кесте 5. EIS әдісімен анықталған электролит кедергісінің (R_s), зарядты тасымалдау кедергісінің (R_{ct}), екі қабатты сыйымдылығының (C_{dl}) мәндері

Цикл	R_s,(Ω·см^2)	R_{ct},(Ω·см^2)	C_{dl}, (мкФ·см$^{-2}$)
1	45,50±0,31	65,39±0,23	170,69±0,16
80	84,12±0,34	76,45±0,42	38,67±0,51
100	97,78±0,52	110,80±0,35	19,45±0,37

Осылайша, СЭМ/ЭДС нәтижелері Mg^{2+} интеркаляциясының шектеулі қайтымдылығын және морфологияның деградацияға үлесін дәлелдейді: жергілікті құрылымдық бұзылу мен фазааралық қабаттың қалыңдауы ұзақ циклде поляризацияны күшейтіп, меншікті сыйымдылықтың біртіндеп төмендеуіне алып келеді.

3.2.3 TiO_2 нанотаяқшаларының $Mg(ClO_4)_2$ электролитінен магнийдің разряды және иондалуын зерттеу

Нанотаяқшалы TiO_2 үлгілерінің электрхимиялық қасиеттері бастапқыда $Mg(TFSI)_2$ EC/DMC электролитте зерттелді. Бұл электролит жүйесі МИБ жиі қолданылатын стандартты орта болып табылады. Алайда, циклдік вольтамперометриялық (ЦВА) зерттеулер нәтижесінде Mg^{2+} иондарының материал құрылымына қайтымды интеркаляциясын білдіретін айқын шыңдар байқалмады (Сурет 32).

Электрод материалының құрылымдық ерекшеліктері – атап айтқанда, нанотаяқшалы үлгілердің жоғары кристалдылығы мен төмен меншікті беткі ауданы – магний иондарының белсенді орталарға енуіне кедергі келтіруі мүмкін. Сонымен қатар, Mg^{2+} иондарының төмен қозғалғыштығы мен

карбонатты еріткіштерде күшті сольватталған күйде болуы интеркаляция процесінің өтуін қиындатады.

Осы шектеулерді ескере отырып, балама жүйе ретінде магний перхлораты ($Mg(ClO_4)_2$) ацетонитрил (АН) еріткішінде пайдаланылды. Ацетонитрил – жоғары диэлектрлік өтімділікке және төмен тұтқырлыққа ие апротонды еріткіш – магний тұздарын тиімді ерітеді және магний иондарының кешендік түрлерін тұрақтандыру қабілетімен ерекшеленеді. Бұл қасиеттер оны магний-иондық жүйелерді зерттеуде тиімді құрал етеді.

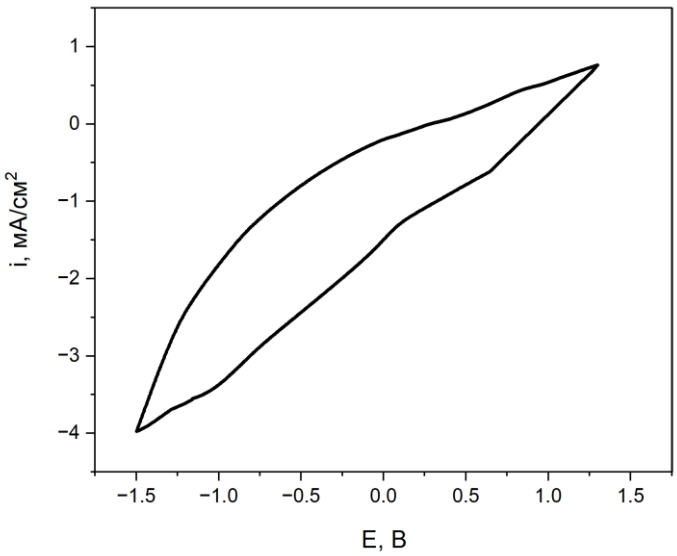
Дегенмен, бұл ортада да титан оксиді айқын электрхимиялық белсенділік көрсетпеді. Бұл, бір жағынан, электрод материалындағы белсенді орталардың жеткіліксіздігімен, екінші жағынан, Mg^{2+} иондарының қатты фазаға баяу өтуімен байланысты болуы мүмкін.

TiO_2 материалының әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарындағы ЦВА қисықтары (3Зa-сурет) қисық ауданы мен сканерлеу жылдамдығы арасында тікелей байланыс бар екенін көрсетеді, бұл заряд–разряд процестері тек электр қос қабаты деңгейінде жүретін, яғни фарадейлік емес процестерге тән құбылыс. Алайда, алдыңғы зерттеулерде [127, 145] V_2O_5 электродының 0,1 М $Mg(ClO_4)_2$/ацетонитрил (АН) электролитіндегі ЦВА қисықтарында айқын анодтық және катодтық шыңдар байқалған.

Сондай-ақ, $Mg(TFSI)_2$ негізіндегі электролитте анодтық шыңдар қарқындылығы әлдеқайда төмен болғаны байқалған, бұл әлсіз координацияланатын анион табиғатымен түсіндіріледі. Жалпы алғанда, ацетонитрил негізіндегі электролиттер EC/DMC қоспасымен салыстырғанда әлдеқайда жоғары ток тығыздығын қамтамасыз етеді.

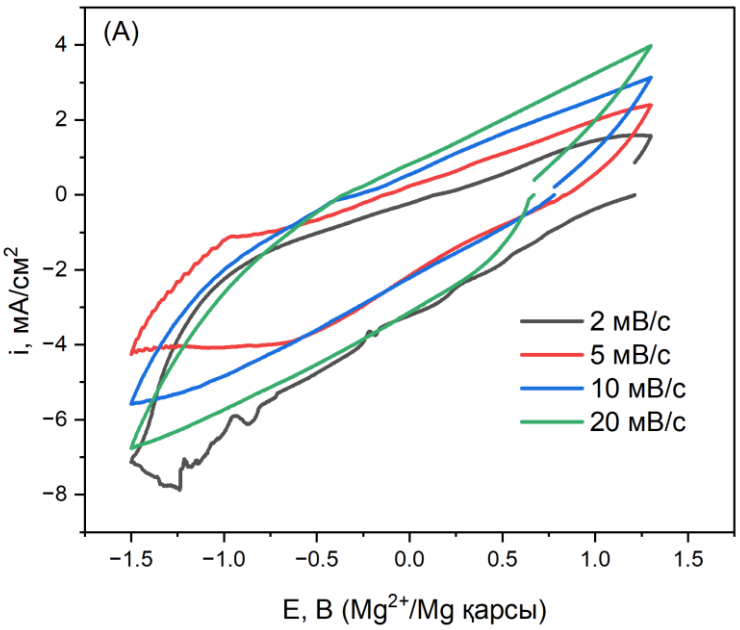
Зерттеулер көрсеткендей, электролитке аз мөлшерде хлорид-иондарын (мысалы, LiCl түрінде) қосу Mg^{2+} иондарының интеркаляциясын жақсартады және процестің қайтымдылығын арттырады [158]. Бұл хлоридтердің Mg^{2+} иондарымен кешендік құрылымдар түзуі арқылы интеркаляция кинетикасын жылдамдататынына байланысты. Алайда, TiO_2 негізіндегі материалдар үшін хлорид аниондарының мұндай «активация» әсері туралы зерттеулер өте аз және осы диссертациялық жұмыс осы олқылықты толықтыруға бағытталған.

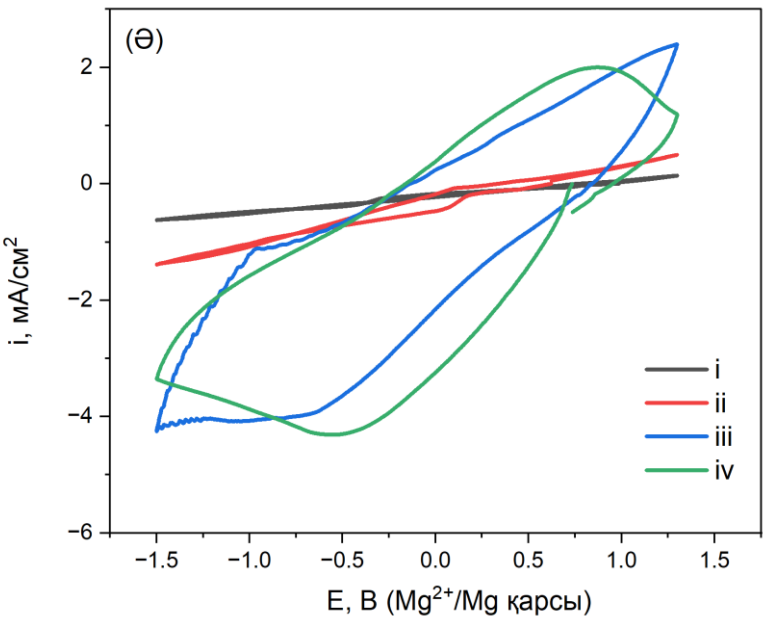
3Зә-суретте Cl^- аниондарының АН электролитіндегі Mg электрхимиялық әрекетіне әсері көрсетілген. Таза еріткіш АН (і қисығы) және құрамында 0,009 М LiCl бар электролит (іі қисығы) таза фарадейлік емес әрекет көрсетті; керісінше, магний перхлоратының қатысуымен катодтық шың пайда болды (қисық ііі). Сонымен қатар, 0,05 М $Mg(ClO_4)_2$ ерітіндісінің циклдік вольтамперограммасынан ііі қисығының Mg қарсы әлсіз кері қайтымдылығын көрсететін әлсіз катодтық шыңы бар екені анық. Сонымен қатар, хлорид аниондарының аздаған мөлшері болған жағдайда (IV қисық) анодтық және катодтық шыңдардың аудандары айтарлықтай өсті. Хлоридті аниондардың бұл «активтену» әсерін [158] ұсынғандай күшті сіңірілетін күрделі қабаттың түзілуімен түсіндіруге болады.



Сурет 32 – $Mg(TFSI)_2$-EC/DMC электролитіндегі TiO_2 циклдік вольтметрия (ЦВ) қисықтары

Осыған байланысты, $Mg(ClO_4)_2$ электролитіндегі TiO_2 үшін анодтық шың токтарының төмен болуы электрод/электролит шекарасында қатты электролиттік интерфаза қабатының түзілуімен, магний иондарының толық шықпауы (деинтеркалациясының әлсіздігімен), сондай-ақ жүйеде жүретін өзге де паразиттік процестермен түсіндірілуі мүмкін.





33-сурет – TiO_2-нің 0.05 М $Mg(ClO_4)_2$/АН электролитіндегі әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарындағы циклдік вольтамперометрия (CV) қисықтары (а); таза ацетонитрилдегі (i), ацетонитрилдегі (ii) 0,009М LiCl, ацетонитрилдегі (iii) 0,05М $Mg(ClO_4)_2$ және 0,05М $Mg(ClO_4)_2$ + 0,009М LiCl электролитіндегі TiO_2 (iv) (ә) ЦВ қисықтары. Электрод бетінің геометриялық ауданы 0,694 $см^2$, ал бірлік аудандағы композициялық материалдың массасы (80% TiO_2) шамамен 0,0166 г/$см^2$ болды.

Дегенмен, 34а-суреттегі ЦВА қисығынан хлорид иондарының қатысуымен бұл әсердің жойылатынын көруге болады. Перхлорат ерітіндісіне хлорид иондарын қосу, керісінше, материалдың сыйымдылығын аздап арттырады, шамасы, SEI арқылы түзілген қабыршақты жартылай ерітеді және электрхимиялық белсенді бөлшектердің (магний және литий иондары) интеркаляциясын жақсартады.

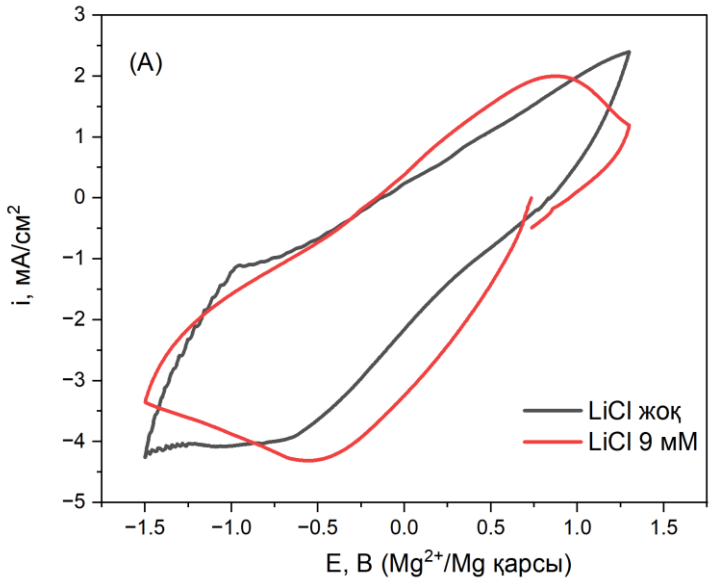
Литий хлориді концентрациясының ерітінді/электрод интерфейсі арқылы Mg иондарының разряд/ионизация реакциясының зарядты тасымалдау сатысына әсері келесі бөлімде талқыланады.

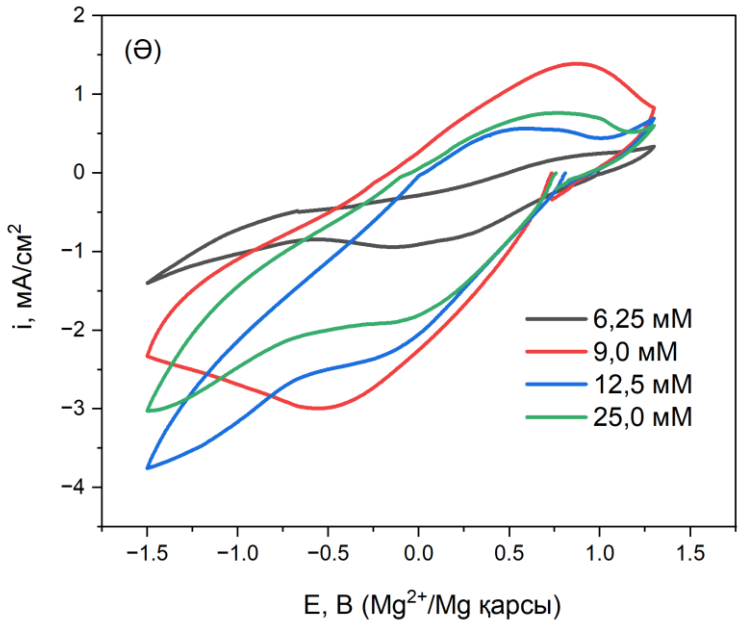
Магний/литий аралас электролиттегі TiO_2/Ni материалының электрхимиялық қасиеттері

TiO_2/Ni электродының электрхимиялық қасиеттері бастапқыда әртүрлі жағдайларда циклдік вольтамперометрия әдісі арқылы зерттелді. Таза перхлорат электролиті псевдомагний эталондық электродына қатысты шамамен −0,7 В потенциалда әлсіз катодтық шың көрсеткенімен, +1,25 В-қа дейін айқын анодтық шың байқалмады. Сонымен қатар, төмен сканерлеу жылдамдығында ұзақмерзімді өлшеулер барысында электрод бетінің құрылымы айтарлықтай өзгерістерге ұшырайды. Бұл құбылыс электродтың

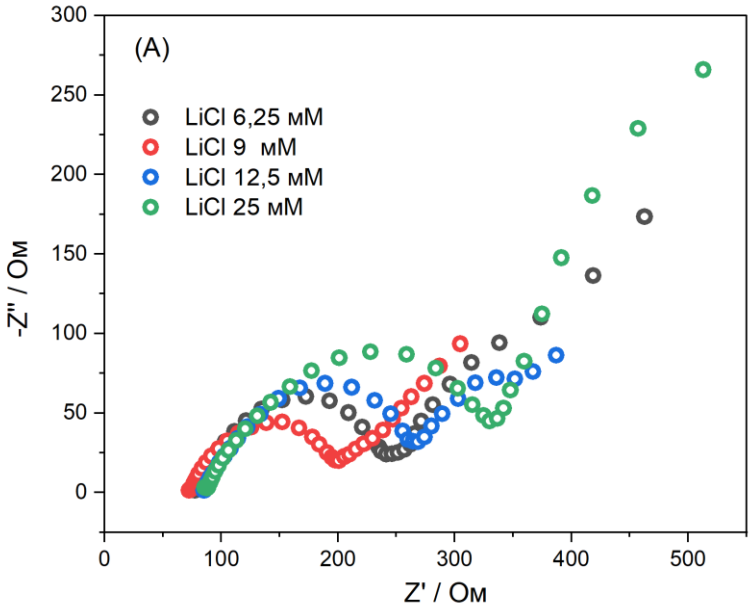
бетінде қатты электролиттік интерфаза қабатының түзілуімен байланысты. Ал литий хлоридінің аздаған мөлшерін енгізу катодтық шыңды −0,7 В-тан −0,5 В-қа ығыстырып, +0,75 В маңында анодтық шыңның пайда болуына алып келеді (34а-сурет). 9 мМ хлорид анионының болуы магнийдің TiO_2-ге енуінің қайтымдылығын жоғарылату арқылы анодтық және катодтық шыңдық токтар арасындағы айырмашылықты азайтады. Алайда, ең жоғары потенциалдар айырмасы (ΔE_p) шамамен 1,20 В болатынын ескерсек, магний иондарының титан оксидіне қосылуы және шығарылуы қайтымды процесс емес. LiCl концентрациясының магний разрядының иондануының қайтымдылығына әсері 35ә-суретте көрсетілген.

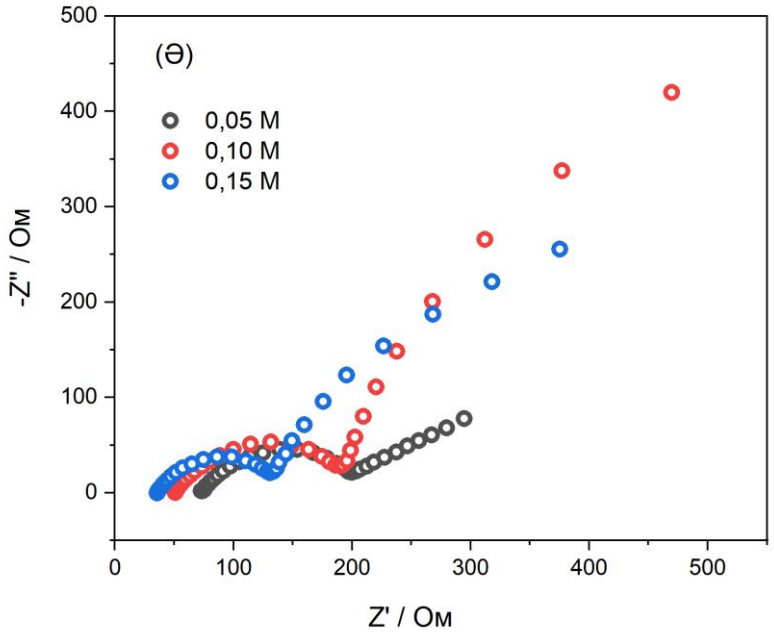
TiO_2 ЦВА хлорид аниондарының концентрациясы мен катодтық ең жоғары ток тығыздығы (i_{pc}) арасында тікелей корреляцияның жоқтығын көрсетеді. Тікелей корреляция 9 мМ дейінгі төмен концентрация диапазонында ғана байқалды. Cl^- концентрациясының одан әрі жоғарылауы i_{pc} төмендеуіне алып келді. Сонымен қатар, i_{pc} және C_{LiCl} арасындағы тәуелділік шамамен 9 мМ хлорид ионының максималды концентрациясымен сипатталды. ЦВА нәтижелері электрхимиялық импеданс спектроскопиясымен алынған нәтижелерге сәйкес келді. Литий хлоридінің әртүрлі концентрациясы бар TiO_2 электродтарының электрхимиялық кедергі қисықтары 35-суретте көрсетілген.





Сурет 34 – 2 мВ/с сканерлеу жылдамдығымен TiO_2/Ni электродының циклдік вольтамперограммалары. а) ацетонитрилдегі 0,009 М LiCl (қара сызық) жоқ және бар болған кезде 0,05 М $Mg(ClO_4)_2$ электролиті. ә) Құрамында 0,05 М $Mg(ClO_4)_2$ және ацетонитрилде 6,25-тен 25 мМ-ге дейінгі LiCl әртүрлі концентрациясы бар аралас электролит





Сурет 35 – а) LiCl әртүрлі концентрацияларындағы ацетонитрил электролитіндегі 0,05 М $Mg(ClO_4)_2$-дегі TiO_2-нің Найквист графиктері. ә) $Mg(ClO_4)_2$ әртүрлі концентрацияларындағы 9 мМ LiCl + АН ішіндегі TiO_2-нің Найквисттік графиктері

TiO_2 үшін Найквист сызбаларында диаметрі заряд тасымалдау кедергісіне тең жарты шеңбер және диффузияның шектелуіне байланысты сызықтық бөлік берілген. Төмен жиіліктердегі TiO_2 кедергісі сызықты, бұл Варбург кедергісінің мәнінен магний иондарының диффузиялық коэффициентін есептеуге мүмкіндік береді [149]. Электролит кедергісінің, зарядты тасымалдау кедергісінің, екі қабатты сыйымдылықтың және диффузия коэффициенттерінің мәндері қарапайым Рэндлес эквивалентті тізбегі арқылы эксперименттік қисықтарды орнату арқылы алынды (36а кірістіру суреті). Алынған мәндер 6-кестеде келтірілген.

EIS нәтижелері көрсеткендей, 9 мМ LiCl концентрациясы бар электролит заряд тасымалдауға ең төмен кедергіге (97,1 Ом $см^2$) және ең жоғары сыйымдылыққа ие. Сондықтан бұл композиция әрі қарай зерттеу үшін таңдалды. Электрхимиялық реакцияның жылдамдық константасын анықтау үшін әртүрлі магний перхлорат концентрацияларында АН-дағы TiO_2 үшін EIS жүргізілді (35ә-сурет). Барлық параметрлер 7-кестеде берілген. Алмасу тоғы тығыздығы үшін i_0 мәндері келесі теңдеу арқылы алынды:

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}} \quad (7)$$

мұндағы R – газ тұрақтысы, T – абсолютті температура (K), n – электрод процесіне қатысатын электрондар саны, F – Фарадей тұрақтысы, R_{ct} – зарядты тасымалдау кедергісі (Ω $см^2$).

Кесте 6 – Ацетонитрилдегі 0,05 М $Mg(ClO_4)_2$ магнийдің электрхимиялық разряды-ионизациясы кезіндегі электролит кедергісінің (R_s), зарядты тасымалдау кедергісінің (R_{ct}), екі қабатты сыйымдылығының (C_{dl}) және магний иондарының диффузиялық коэффициенттерінің ($D_{Mg^{2+}}$) мәндері.

C_{LiCl}, мМ	R_s, Ω см^2	R_{ct}, Ω см^2	C_{dl}, мкF см$^{-2}$	$D_{Mg^{2+}}$, х10^{-11} см^2 с$^{-1}$
6,25	53,9±0,6	133.2±2,1	1.99±0,08	28.05±1,10
9,00	50,4±0,7	97.1±1,8	11.73±0,35	29.00±0,95
12,50	59,6±0,9	145.2±2,3	2.68±0,10	23.10±0,90
25,00	62,7±0,8	203.3±2,5	0.56±0,03	6.05±0,40

Кесте 7 – Алмасу тоғы тығыздығының мәндері (i_0), R_{ct}, және $D_{Mg^{2+}}$

$C_{Mg(ClO_4)_2}, M$	R_{ct}, Ω см^2	$i_0, 10^{-4} A$ см$^{-2}$	$D_{Mg^{2+}}$, х10^{-11} см^2 с$^{-1}$
0,05	97,1±2,0	1,32	29,00±0,90
0,10	82,5±1,8	1,56	0,51±0,05
0,15	71,7±1,6	1,79	0,45±0,06

6-кестеде берілген i_0 мәндері n = 2 көмегімен есептелді, бірақ бұл бір элементтік электрхимиялық әрекетте екі электронның зарядтың ауысуын білдірмейді. Сондықтан Mg электрхимиялық тотықсыздануын күрделі көп сатылы электрхимиялық процесс ретінде қабылдау керек. Сонымен қатар, TiO_2 түрінің бір электроны ($Ti^{4+} \rightleftarrows Ti^{3+}$) арқылы қалпына келтіру/тотығу процесі арқылы Mg енгізудің литий-ионды аккумуляторларға Li^+ катиондарын енгізуге ұқсас ықтимал әдісі бар. Барлық есептеулерде электрхимиялық реакция келесідей қарастырылатынын түсіндіру керек:

$$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrows Mg^0 \qquad (13)$$

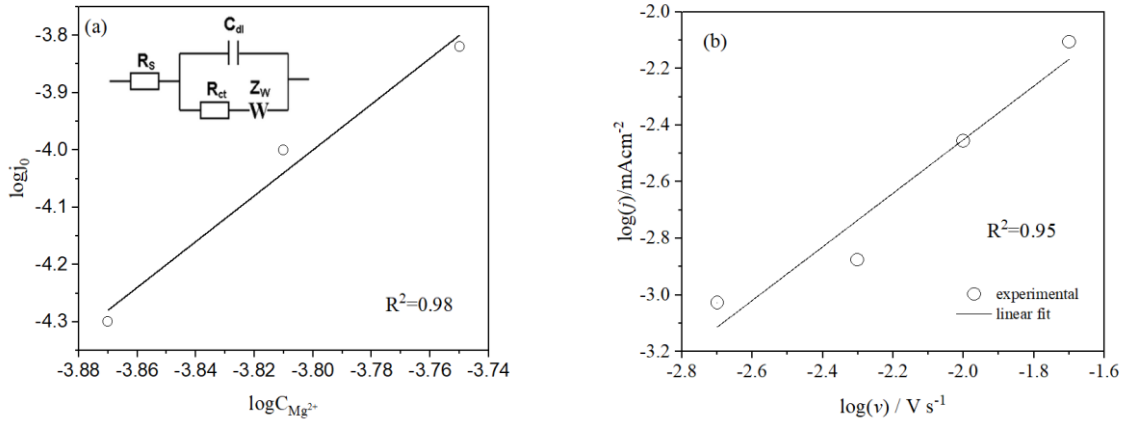
Алмасу тоғы тығыздығы мен жоғарыдағы реакцияның жылдамдық константасы (k_s^{exp}) арасындағы тәуелділікті келесі теңдеу арқылы өрнектеуге болады:

$$i_0 = nFk_s^{exp}\left(C_{Mg^{2+}}\right)^{1-\alpha}\left(C_{Mg}\right)^{\alpha} \qquad (8)$$

Егер қысқартылған түрдің (C_{Mg}) белсенділігін елемей, логарифмді алсақ, алмасу тоғының тығыздығының келесі өрнек реакция жылдамдығының константасын анықтауға мүмкіндік береді:

$$logi_0 = log\left(nFk_s^{exp}\right) + (1-\alpha)logC_{Mg^{2+}} \quad (9)$$

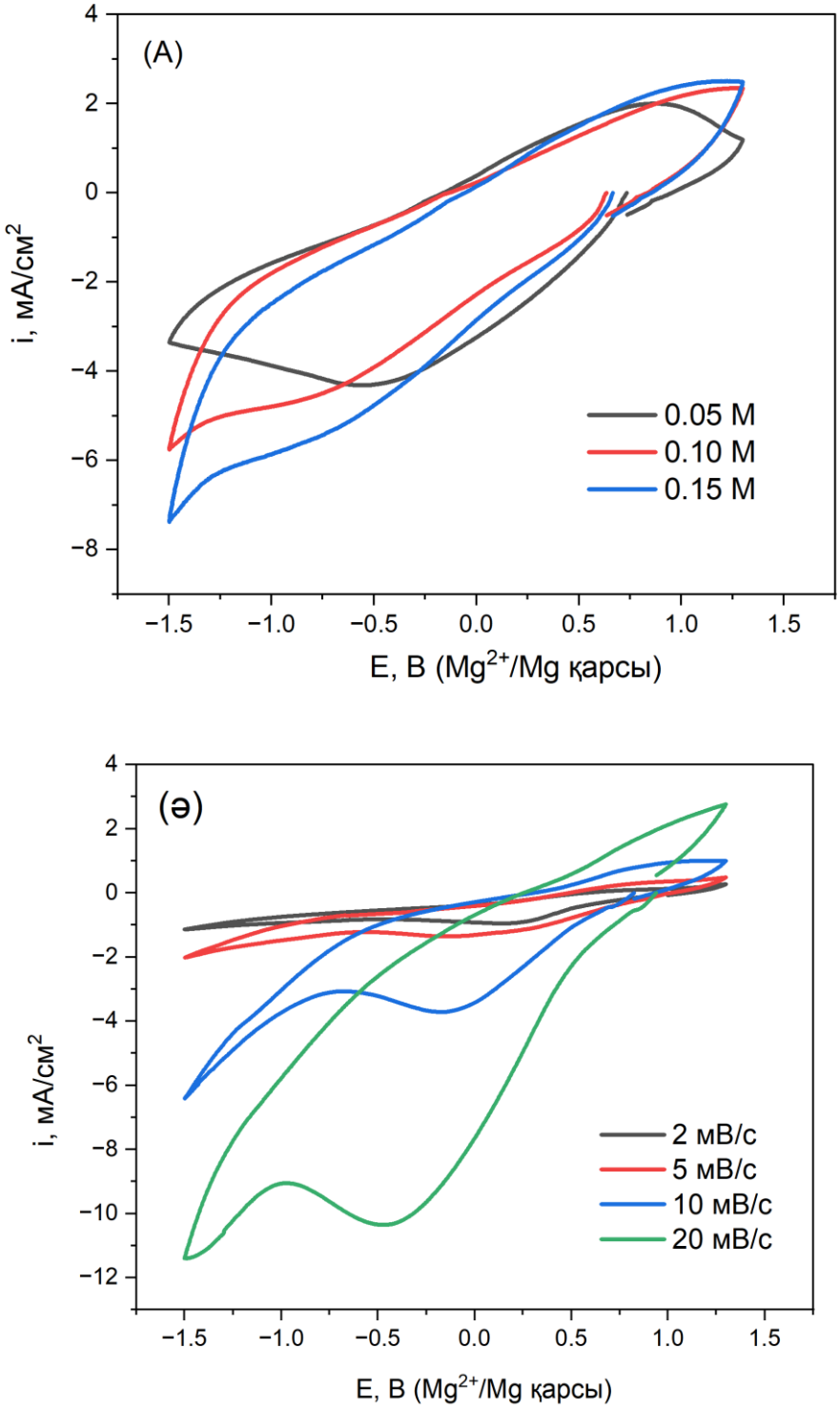
Заряд алмасуының өлшенген жылдамдық константасы [149] көрсетілгендей жоғарыдағы теңдеуді пайдаланып $\log j_0 - \log C_{Mg^{2+}}$ сызықтық тәуелділігінен (36а-сурет) есептелді.



Сурет 36 – а) $\log i_0 - \log C_{Mg^{2+}}$ тәуелділігі. Кірістіру: Рэндлес электрлік эквивалентті тізбегі. ә) log(i)-нің log(υ)-ге тәуелділігі, мұндағы i – Mg/Mg^{2+} қатысты 0 В потенциалындағы катодтық ток тығыздығы, сәйкесінше әр түрлі сканерлеу жылдамдығымен.

EIS әдісімен анықталған k_s^{exp} мәні 1,05×10^{-8} см с$^{-1}$, бұл гидротермиялық әдіспен дайындалған TiO_2 электродынан екі ретке төмен (1,29×10^{-6} см с$^{-1}$) [130]. $Mg(TFSI)_2$/АН ортасында гидротермиялық әдіспен өндірілген титан оксидінің осы зерттеуге қарағанда қайтымды кинетикасы және магний иондарының салыстырмалы жылдам диффузиясы, 1,56 × 10^{-8} см^2 с$^{-1}$ болатын сияқты көрінеді (Кесте 6). Алайда, реакцияның кинетикалық параметрлерін анықтау әдісіне назар аудару керек, өйткені [130] циклдік вольтамперометрия қолданылды, ол [149] жұмысында сипатталғандай баяу массаның ауысуынан туындаған концентрацияның асқын кернеуін өтеуге мүмкіндік бермейді, бұл жағдайда EIS әдісімен алынған нәтижелерді ең дәл деп санауға болады. Айналмалы дискілік электрод техникасын [159] жұмысында көрсетілгендей диффузия коэффициентін ең дәл анықтау үшін пайдалануға болады. Алайда, біздің жағдайда бұл әдісті қолдану электрод бетінің жазық еместігіне және материал құрамының күрделілігіне байланысты қиынға соғатын сияқты. Сонымен қатар, магний иондарының концентрациясының ток-кернеу сипаттамаларына әсері ЦВА көмегімен зерттелді (Сурет 37а).

МҚБ ұяшықтарының циклдік вольтамперограммалары магний электролитінің концентрациясының жоғарылауының заряд-разрядтық токтарға қолайлы әсерін көрсетеді. Анық катодтық және анодтық шыңдардың болмауы кинетикалық деректерді анықтау үшін циклдік вольтамперограммаларды пайдалануды қиындатады.



Сурет 37 – а) $Mg(ClO_4)_2$ әртүрлі концентрацияларында 2 В/с сканерлеу жылдамдығында 0,009 М LiCl болған кезде TiO_2/Ni электродының циклдік вольтамперограммалары; ә) әртүрлі сканерлеу жылдамдығында, электролит: 0,05 М $Mg(ClO_4)_2$ + 6,25 мМ LiCl

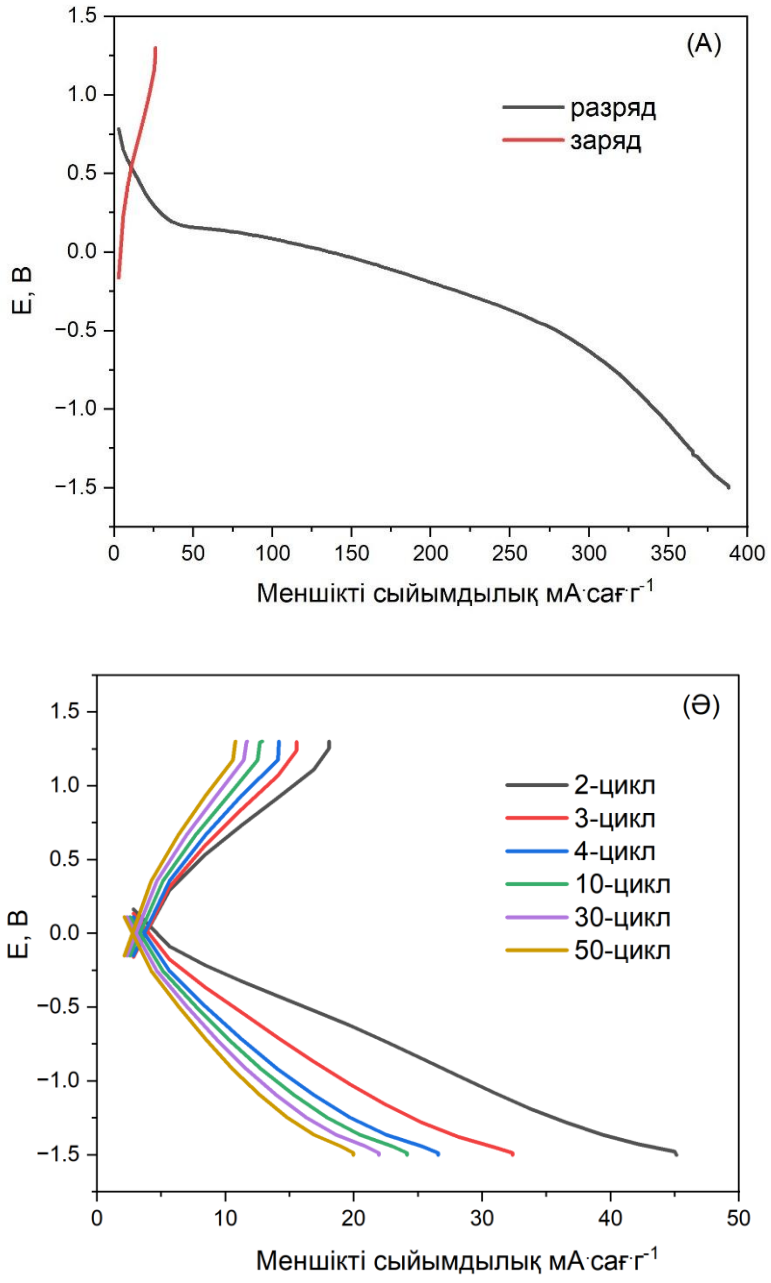
Сонымен қатар, сканерлеу жылдамдығы жоғарылағанда, шыңдар анық емес болды және магний ионының жоғары концентрациясында (0,1 және 0,15 М) 20 мВ/с кезінде толығымен жоғалып кетті. Дегенмен, төмен

концентрацияда катодтық шыңдар ерекшеленді (37ә-сурет). Ұқсас ЦВА сипаттамалары үлкен белсенді беті бар электродтармен, яғни үлкен сыйымдылық токтары бар жүйелермен берілуі мүмкін. Мұндай жүйенің бір мысалы ретінде жеткілікті үлкен белсенді беті бар (шамамен 2800 $м^2$ g^{-1} [160]) активтендірілген көміртекті материалдар болып табылады, олар алтынды электросорбциялау үшін пайдаланған кезде ұқсас вольтамперограммаларды көрсетті (37ә-сурет [161]). Токтың табиғатын нақтылау және сыйымдылықтың жалпы токқа қосқан үлесін анықтау үшін МҚБ ұяшығының ЦВА әртүрлі сканерлеу жылдамдығында талданды (сурет 37ә). Осы мақсатта lg(i)–lg(υ) сызықты тәуелділігінің көлбеуінен алынған b [130] әдебиетте көрсетілгендей сканерлеу жылдамдығының ток тығыздығының күш заңына сәйкес ұқсас 1-теңдеу бойынша алынды [148].

Бұл тәуелділіктің логарифмі lg(i) мен lg(υ) сызықтық тәуелділігінің көлбеуінен b мәндерін есептеуге мүмкіндік берді (37ә-сурет). 37ә-суретте $Mg(ClO_4)_2$/LiCl ерітіндісінің тотықсыздану шыңдары электрод процесінің диффузиямен басқарылатын сипатына байланысты потенциал берілу жылдамдығының жоғарылауымен ығысты. b-мәні өлшенетін токтың сипатына байланысты 0,5-тен 1-ге дейін өзгеруі мүмкін. Диффузиямен басқарылатын электрхимиялық реакциялардың b-мәні 0,5, ал егер b коэффициентінің мәні 1-ге жақын болса, жүйе неғұрлым сыйымдылыққа ие болады. b-мәнінің талдауы циклдік вольтамперометрия мәліметтерін (36б-сурет) 0,25 және -0,50 В (Mg/Mg^{2+} қатысты) арасында орындады. Тотықсыздану шыңдарының b мәні 0,9 болып табылады, бұл магний-литий батареясының сыйымдылығы аралас басқарылатын процеске қарағанда псевдосыйымдылық сипаттамаларының көбірек екенін көрсетеді. [162] авторлар TiO_2-В электроды үшін жалпы сыйымдылықтың шамамен 74%-ы 2 мВ $с^{-1}$ сканерлеу жылдамдығында псевдосыйымдылық екенін айтады. Сонымен, көптеген зерттеулерде [39, 160, 161] титан оксиді негізіндегі электродтар псевдосыйымдылық компоненттерінің басым болуымен аралас сипатта болады деген қорытындыға келді. Сонымен қатар, литий-иондық батареяларда TiO_2-В пайдаланған кезде бұл материал жалған сыйымдылықтың жоғары пайызын көрсетті.

Ван және Цзинь эксперименталды түрде және DFT есептеулері арқылы оттегінің бос орындары (ОБ) электр өткізгіштігін арттырып, Mg^{2+} сақтау үшін белсенді орындардың санын көбейте алатынын анықтады [165]. В-TiO_2 құрамында ОБ бар болуы қайта зарядталатын Mg батареялардың электрхимиялық көрсеткіштерін айтарлықтай жақсарта алады. Сонымен қатар, [163], [165] жұмысында берілген циклдік вольтамперограммаларда берілген жұмыстағыдай айқын анодтық және катодтық шыңдар жоқ, бұл электрхимиялық реакциялардың баяу кинетикасын көрсетеді. Алайда магнийдің титан оксидіне интеркалациялану және деинтеркалациялану механизмі мен кинетикасы жеткілікті түрде зерттелмеген. Берілген жағдайда магнийдің интеркаляциясы мен деинтеркалациясының механизмі Li^+ иондарының болуымен күрделенеді.

Электролитке LiCl енгізілгеннен кейін сыйымдылықтың шамалы өсуін түсіндіру үшін (1-кесте) [163] жұмыста ұсынылған механизмді қарастырамыз. 38а-суретте көрсетілген заряд-разряд қисығына сәйкес зарядтау және разрядтық сыйымдылықтарда айтарлықтай айырмашылықтар бар, оны TiO_2-нің литиймен қанығуымен түсіндіруге болады. Яғни, бірінші циклде зарядтың тасымалдануы негізінен литийдің разрядталуымен және одан әрі Li_2TiO_3 түзілуінің арқасында болды.



Сурет 38 – Бірінші (а) және кейінгі циклдардағы (ә) МЛИБ аралас электролит ұяшықтарындағы TiO_2 заряд-разряд профильдері

Сондай-ақ 39ә-суреттен келесі циклде (2-4-ші циклдар) сыйымдылықтың төмендеуі айтарлықтай байқалмайтыны және магнийді

электрод материалына енгізу процесін келесімен түсіндіруге болатыны анық көрінеді [163]:

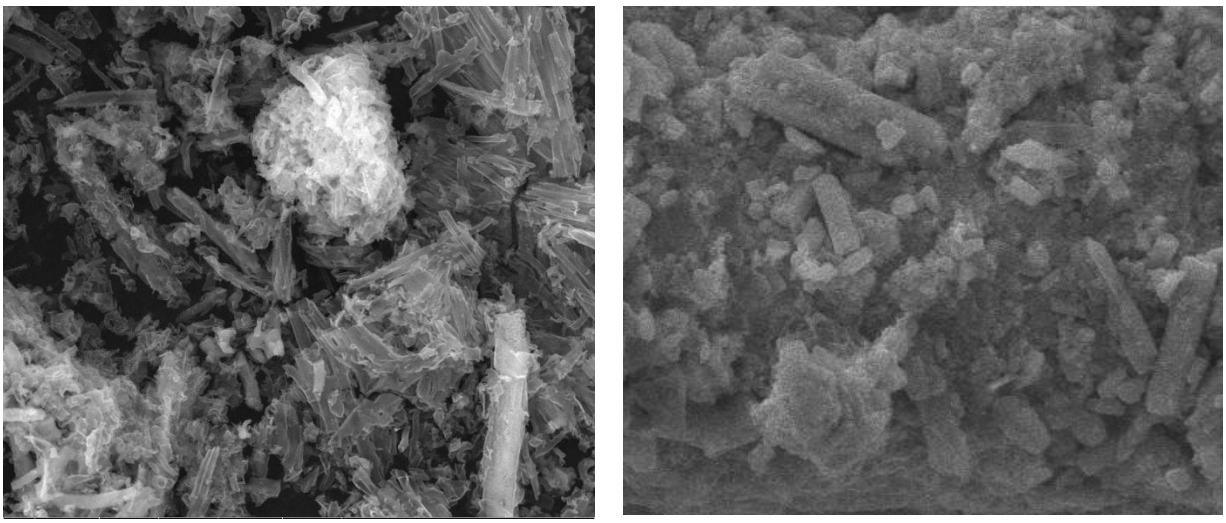
$$Mg_4LiTi_5O_{12} \rightleftarrows Mg_{2.5}LiTi_5O_{12} + 1{,}5Mg^{2+} + 3e^- \quad (14)$$

Бұл болжамды тексеру үшін 50 циклге дейінгі заряд-разряд қисықтары алынды (Сурет 38ә). Өкінішке орай, 10 немесе одан да көп циклдену кезінде сыйымдылықтың айтарлықтай жоғарылауын байқамадық, ал 50 циклден кейін ол шамамен өзгеріссіз қалды, зарядтау кезінде шамамен 21 мАсағ $г^{-1}$ және разрядтау кезінде 13 мАсағ $г^{-1}$ болды. Мұны электролит құрамымен байланысты SEI үлгілеріндегі айырмашылықтармен түсіндіруге болады. Белсендірілгеннен кейін электродтарда жаңа шпинель магний трититанаты (Mg_4Li және $Mg_{2,5}Li$) түзіледі және бұрыннан қалыптасқан Mg_4Li және $Mg_{2,5}Li$ фазаларымен электрхимиялық реакция жүреді, олар кейіннен белсенді материал ретінде қызмет етеді:

$$Mg_{2.5}Li + 1.5Mg^{2+} + 3e \overset{\text{интеркаляция/деинтеркаляция}}{\Longleftrightarrow} Mg_4Li \quad (15)$$

Осылайша, материалдың меншікті сыйымдылығы TiO_2 нанотүтіктерінен [130] айтарлықтай жоғары, бірақ басқа зерттеулерде [39, 159-161] хабарланғанға қарағанда әлі де төмен.

Сонымен қатар, 39-суретте интеркаляцияға дейінгі үлгімен салыстырғанда морфологияда айқын құрылымдық өзгерістер байқалады. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, бастапқыда айқын байқалатын стерженьдік пішін циклдеу барысында ішінара бұзылып, беткі қабат ретсізденген. Наностерженьдердің едәуір бөлігі фрагментацияға және агрегацияға ұшырап, аморфты аймақтар мен борпылдақ құрылымдар түзіледі. Бұл құбылыстар көп мәрте интеркаляция/деинтеркаляция процестерінің әсерінен материалдың құрылымдық деградацияға ұшырағанын дәлелдейді. Сонымен қатар, құрылымның реттелуін жоғалтуы және аморфты фазалардың үлесінің артуы магний иондарының қайталама енуі мен шығуы салдарынан кристалдық торда механикалық кернеулердің жиналуын айғақтайды.



А Ә

Сурет 39 – А) интеркаляцияға дейінгі және Ә) 50 циклдан кейінгі TiO_2 нанотаяқшаларының СЭМ суреттері

Салыстырмалы талдау нәтижесінде TiO_2 наноқұрылымдарының циклдеуге дейін жоғары құрылымдық тұрақтылыққа ие екендігі анықталды. Алайда, 50 циклдан кейін морфологияның айтарлықтай деградацияға ұшырауы байқалды. Бұл өзгерістер таяқшалардың бұзылуымен және аморфты агломераттардың түзілуімен қатар жүреді. Мұндай құрылымдық өзгеріс материалдың электрхимиялық қасиеттерінің нашарлауымен, атап айтқанда, меншікті сыйымдылықтың төмендеуімен және циклдік тұрақтылықтың әлсіреуімен тікелей байланысты.

3.3 Әртүрлі наноқұрылымды TiO_2 материалдарының қасиеттерін салыстырмалы бағалау

Магний-ионды батареялар үшін интеркаляциялық типтегі анодтар, әдетте, таза Mg-электролиттерде Mg^{2+} иондарының баяу диффузиясы мен жоғары поляризацияға байланысты төмен меншікті сыйымдылықтар көрсетеді. Мысалы, БФК (барлық-фенилді кешен) электролитінде TiO_2 анатазы үшін 40 мА/г токта ≈45 мА·сағ·г$^{-1}$, ал 5 мА/г кезінде ~50-циклға қарай ≈40 мА·сағ·г$^{-1}$ деңгейінде тұрақтану болады; авторлар бұл нәтижелерді «Mg^{2+} иондарының баяу диффузиясы» құбылысымен тікелей байланыстырады. Таза БФК-де полиморфтарды жүйелі салыстырғанда анатаз және TiO_2(B) үшін сәйкесінше ~67 және 57 мА·сағ·г$^{-1}$ ғана байқалады (айқын поляризациямен). $Mg(BH_4)_2$/тетраглим (Li^+ қоспасыз) ортасында TiO_2(B) үшін іс жүзінде нөлге жуық сыйымдылық хабарланады. Осындай нәтижелер МИБ-тің негізгі мәселесін – кристаллохимиялық матрицалардағы Mg^{2+} иондарының төмен қозғалғыштығы мен электролит химиясына сезімталдығын – растайды; сондықтан әдебиетте TiO_2-тің түрлі құрылымдары (анатаз, TiO_2(B),

наножазықтар, дефектілі және легирленген модификациялар) бойынша ізденістер белсенді дамытылуда.

Осы мәселе аясында бұл жұмыста алынған төмен меншікті сыйымдылықтар таза Mg-жүйелері үшін күтілетін нәтиже болып саналады және оларды іргелі зерттеу ретінде қарастыру орынды: мақсат интеркаляция/деинтеркаляция механизмдерін және морфология ықпалын нақтылау болып табылады.

Осы зерттеу жұмыстың басты мақсаты – әртүрлі наноқұрылымды титан оксидінің магний иондарын интеркаляциялау қабілеті мен қайтымдылығын бағалау. Бұл мақсатқа жету үшін TiO_2 негізіндегі наноқұрылымды электродтардың морфологиялық және электрхимиялық сипаттамалары салыстырмалы түрде зерттелді (8-кесте).

Кесте 8 – Әртүрлі TiO_2 наноқұрылымдарының электрхимиялық және диффузиялық сипаттамалары

Наноқұрылымы	Нанотүтіктер	Наноталшықтар	Нанотаяқшалар
TiO_2 алу жолдары	Электрхимиялық анодтау	Гидротермиялық өңдеу	Қатты фазалық химиялық реакция
Синтез температурасы (ºС)/уақыты (сағ)	25/3	200/24	70/12
Сыйымдылық (меншікті разрядты сыйымдылық, мАсағ/г)	0,41± 0,02	13,23± 0,13	387,00 ± 1,00
Сыйымдылық (меншікті зарядты сыйымдылық, мАсағ/г)	0,25±0,01	2,77± 0,05	18,07± 0,03
50 циклден кейін сыйымдылықты сақтау (%)	100± 0,00	11,33± 0,06	5,29± 0,04
Диффузиялық коэффициент,$\times 10^{-10}$, $см^2с^{-1}$	1,51 ± 0,05	0,57 ± 0,10	2,90 ± 0,07
Жылдамдық константасы, см $с^{-1}$	$(1,55\pm0,03)\times10^{-10}$	$(1,67\pm0,02)\times10^{-11}$	$(1,05\pm0,01)\times 10^{-8}$

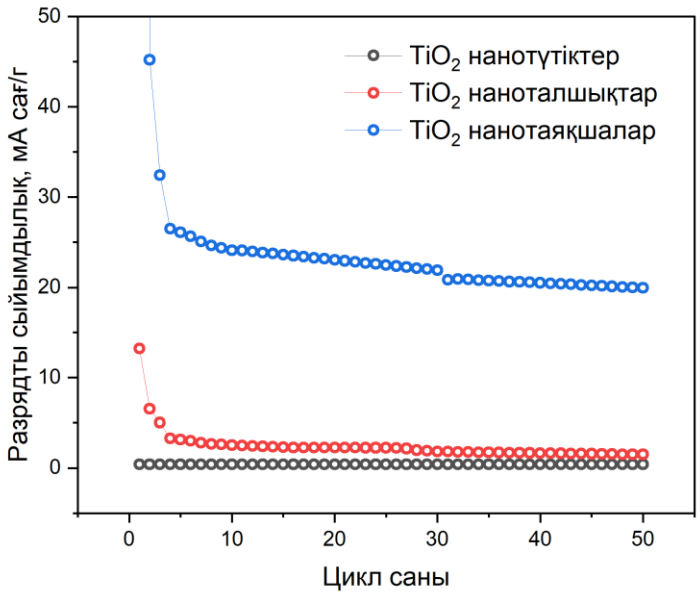
Гальваностатикалық заряд-разряд зерттеулерінің нәтижелері 40-суретте көрсетілген, онда әртүрлі наноқұрылымды TiO_2 электродтарының разрядтық

сыйымдылығының цикл санына тәуелділігі берілген. Графиктен байқалғандай, электрод материалының морфологиясы оның циклдік тұрақтылығына және электрхимиялық сипаттамаларына айтарлықтай әсер етеді.

TiO_2-нің үш түрлі морфологиясын – нанотүтіктерді, наноталшықтарды және нанотаяқшаларды салыстырмалы талдау нәтижесінде магний-ионды батареялар үшін ең перспективалысы нанотүтіктер екені анықталды. Олардың меншікті сыйымдылығы салыстырмалы түрде төмен болғанымен, шамамен 50 цикл бойы деградациясыз тұрақты жұмыс қабілетін сақтайды. Сонымен қатар, нанотүтіктер синтезінің технологиялық қарапайымдылығы және қайта өндіруге қолайлылығы артықшылық болып табылады. Ал наноталшықтар мен нанотаяқшалар бастапқыда жоғары сыйымдылық көрсеткенімен, циклдеу барысында құрылымдық тұрақтылығын тез жоғалтып, ұзақ мерзімді қолдануға жарамсыз болып шықты.

TiO_2 нанотүтіктерінің бастапқы сыйымдылығы төмен екені түсіну және материалдың жұмысын шектейтін факторларды табу үшін COMSOL Multiphysics бағдарламасында сандық модельдеу жүргізілді. Модельде нанотүтіктердің нақты геометриялық параметрлері, масса тасымалдау процестері және электрхимиялық реакциялар кинетикасы ескерілді. Нәтижелер көрсеткендей, түтіктердің ішкі диаметрінің тарлығы мен ұзындығы Mg^{2+} концентрациялық градиенттерін тудырады, фазааралық кедергілердің өсуі поляризацияны күшейтеді, ал иондардың жоғары десольватация энергиясы қайтымды интеркаляцияны қосымша шектейді. Мұның барлығы бастапқы сыйымдылықтың төмен болуын және ұзақ циклде оның төмендеуін түсіндіреді.

Осылайша, TiO_2 нанотүтіктерін әрі қарай зерттеу объектісі ретінде таңдау ғылыми тұрғыдан негізделген. Олар жоғары құрылымдық тұрақтылықты, синтездің қарапайымдылығы мен қайталанғыштығын көрсетеді, сондай-ақ Mg^{2+} интеркаляция механизмдерін зерттеу үшін ыңғайлы модельдік жүйе болып табылады. Жүргізілген модельдеу олардың тиімділігін шектейтін негізгі факторларды ғана емес, сонымен қатар оңтайландыру жолдарын да айқындады: нанотүтіктер геометриясын өзгерту, композиттер жасау, допирлеу немесе электролиттерді таңдауды жетілдіру.

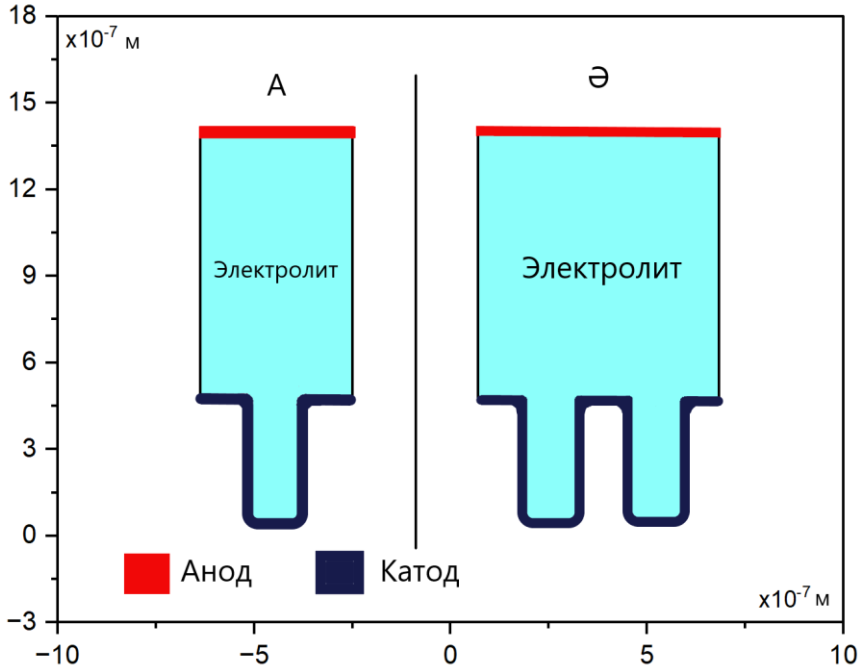


Сурет 40 – 1C ток жылдамдығында TiO_2 әр түрлі құрылымдарының циклдік өнімділігі

Анықталған перспективалық сипаттамаларға қарамастан, TiO_2 наноқұрылымдарының синтезін масштабтау және оларды өнеркәсіптік элементтік форматқа енгізу мәселелері осы жұмыстың шеңберінен тыс, себебі бұл зерттеу морфология мен электродтық процестерді іргелі тұрғыда талдауға бағытталды. Дегенмен, электрхимиялық анодтаудың қарапайымдылығы мен қайталанғыштығы, сондай-ақ нанотүтік электродтарының циклдік тұрақтылығы туралы алынған деректер бұл тәсілдерді масштабтау мен магний-ионды батареялардың прототиптеріне енгізуді болашақ зерттеулер үшін ықтимал әрі перспективалы бағыт ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

3.4 Mg^{2+} иондарының TiO_2 нанотүтіктеріне разрядталу процесін COMSOL Multiphysics көмегімен модельдеу

Магнийдің разрядталуын модельдеу барысында катод беті траншея тәріздес құрылым ретінде қарастырылды (41-сурет). Анод ретінде қызмет ететін жазық магний электрод катодпен параллель (коаксиалды) орналастырылды. Катод пен анод арасындағы арақашықтық 1 мкм қалыңдықпен көрсетіліп, ол электролитті сипаттайды. Бұл электролит 0,5 М концентрациядағы $MgTFSI_2$ тұзы ерітілген этиленкарбонат/диметилкарбонат (1/1 қатынаста) ерітіндісінен тұрады. Титан субстратының бетінде орналасқан титан оксидінің жұқа қабаты катод әрі ток коллектор материал ретінде қызмет атқарады. TiO_2 материалының төмен өткізгіштігі оның өте жұқа қабатына байланысты ескерілмеді.



Сурет 41 – (А) Траншея тәріздес TiO_2 катодының (TiO_2 нанотүтіктер (НТ) электрод бетінің элементарлық бірлігі ретінде қарастырылған) және жазық Mg анодының екі өлшемді сызбасы; (Ә) көршілес нанотүтіктің ықпалын ескеретін геометриялық модель.

42-сурет (Ә) көршілес нанотүтіктің болуын ескеретін геометриялық конфигурацияны көрсетеді. Нанотүтіктер арасындағы арақашықтық орташа есеппен 50 нм деп алынған. Масса тасымалына тереңдіктің әсерін анықтау мақсатында нанотүтіктер ішіндегі саңылау тереңдігі өзгертілді; ұсынылған геометрияда бұл тереңдік 450 нм-ді құрайды.

Модельдің физикалық негіздері.

Бұл жұмыста қолданылған модель тұрақты потенциал жағдайында магнийдің электродтық тұндырылу процесін зерттеуге арналған және айнымалы геометрияны ескереді. Модель [166] еңбегінде ұсынылған үлгіге негізделе отырып, геометрияға өзгерістер енгізу және магнийдің разрядталу кинетикасын қосу арқылы COMSOL Multiphysics бағдарламасының Electrodeposition модулі көмегімен жасалды. Модельде екі өлшемді геометрия қолданылды, әрі магнийдің катодта электролиттік тотықсыздану процесі кезінде геометрияның өзгеруі ескерілді. Бұл процесс уақытқа тәуелді сипатқа ие, өйткені магний тұндырылуы барысында катод шекарасы орын ауыстырады. Катод шекарасында магнийдің тұндырылу жылдамдығы келесі 10-теңдеу арқылы сипатталады:

$$u = n \cdot \left(-\frac{j_{loc} M_{Mg}}{zF\rho_{Mg}} \right) \qquad (10)$$

мұндағы u – тұндырылу жылдамдығы (м/с), n – шекараға перпендикуляр нормаль векторы, j_{loc}– жергілікті ток тығыздығы (А/м^2), ал M_{Mg} және ρ_{Mg} – сәйкесінше магнийдің мольдік массасы мен тығыздығы.

Магнийдің катодтық тұндырылуы мен анодтық еруі 100% ток тиімділігімен жүреді деп есептеледі, сондықтан модельде жанама реакциялар (мысалы, SEI қабықшасының түзілуі) қарастырылмайды.

Зарядтау-разрядтау циклі барысында элемент ішіндегі электролит тығыздығы бойынша градиент байқалады, бұл катодқа қарағанда анод маңында тығыздықтың жоғары болуына әкеледі және нәтижесінде еркін конвекция туындайды. Алайда, модельдеу жүргізілген жағдайларда құрамы бойынша өзгерістер елеусіз болғандықтан, бұл құбылыс есептеуден алынып тасталды.

10-теңдеуден магнийдің тұндырылу жылдамдығы жергілікті ток тығыздығына тура пропорционал екені анық көрінеді. Бұл ток тығыздығы электрод геометриясына және катод беті бойындағы токтың таралуына байланысты анықталады [167].

Магнийдің разряды процесіндегі жергілікті ток тығыздығы концентрацияның өзгерісін ескере отырып, Батлер–Вольмер теңдеуі арқылы сипатталды:

$$j_{loc} = j_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \frac{c_{Mg^{2+}}}{c_{Mg^{2+},ref}} exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right) \qquad (11)$$

мұндағы j_{loc} – алмасу ток тығыздығы А·м$^{-2}$, α – заряд тасымалдау коэффициенті (мұнда 0.5 деп қабылданған), ал z = 2 – қатысатын электрон саны.

Модельдеу үдерісі үшінші реттік ток таралуын қамтыды, яғни реакцияның асқын потенциалы мен масса тасымалы немесе диффузиялық асқын потенциал ескерілді. Асқын потенциал келесі түрде анықталды:

$$\eta = \varphi_{s,0} - \varphi_l - \Delta\varphi_{eq} \qquad (12)$$

мұндағы η – асқын потенциал (В), φ_{eq} – тепе-теңдік потенциалы (В), $\phi_{s,0}$ және ϕ_l – тиісінше, катодтың электрлік потенциалы және электролиттегі потенциал.

Модель Mg^{2+} және $TFSI^-$ иондары үшін материалдық баланстармен және электрлік бейтараптық шартымен сипатталады. Электролиттегі магний иондарының ағыны Нернст–Планк теңдеуі арқылы анықталады [167]:

$$N_{Mg^{2+}} = -D_{Mg^{2+},\ eff} \nabla c_{Mg^{2+}} - z_{Mg^{2+}} u_{Mg^{2+},\ eff} F c_{Mg^{2+}} \nabla \varphi_l \qquad (13)$$

мұндағы $N_{Mg^{2+}}$ – Mg^{2+} иондарының тасымалдау векторы (моль·м$^{-2}$·с$^{-1}$), $D_{Mg^{2+}}$ – диффузия коэффициенті (м^2·с$^{-1}$), $u_{Mg^{2+}}$ иондарының қозғалғыштығы (м^2·Дж$^{-1}$·моль$^{-1}$·с$^{-1}$).

$TFSI^-$ иондарының ағыны да 13-теңдеуге ұқсас түрде сипатталады, ал материалдық баланс келесі түрде өрнектеледі:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} + \nabla \cdot N_i = 0 \quad (14)$$

мұндағы i – бұл Mg^{2+} және $TFSI^-$ иондары.

Электронейтралдылық шарты келесі өрнекпен беріледі:

$$\sum_i z_i \, c_i = 0 \quad (15)$$

Катод пен анод беттерінен басқа барлық шекаралар изоляциялық болып табылады:

$$N_{Mg^{2+}} \cdot n = 0 \quad (16)$$

$$N_{TFSI^{2-}} \cdot n = 0 \quad (17)$$

Магний иондарының электрхимиялық тотықсыздану процесі келесі жеңілдетілген механизм арқылы жүретіні қарастырылады:

$$Mg_s^{2+} + e^- = Mg^+ \quad (15)$$

$$Mg_s^+ + e^- = Mg^0 + S \quad (16)$$

Мұндағы Mg_s^{2+} – еріген (солевтелген) магний иондары, ал S – еріткіш молекулалары.

Анод бетінде келесі реакция жүреді:

$$Mg - 2e^- = Mg^{2+} \quad (17)$$

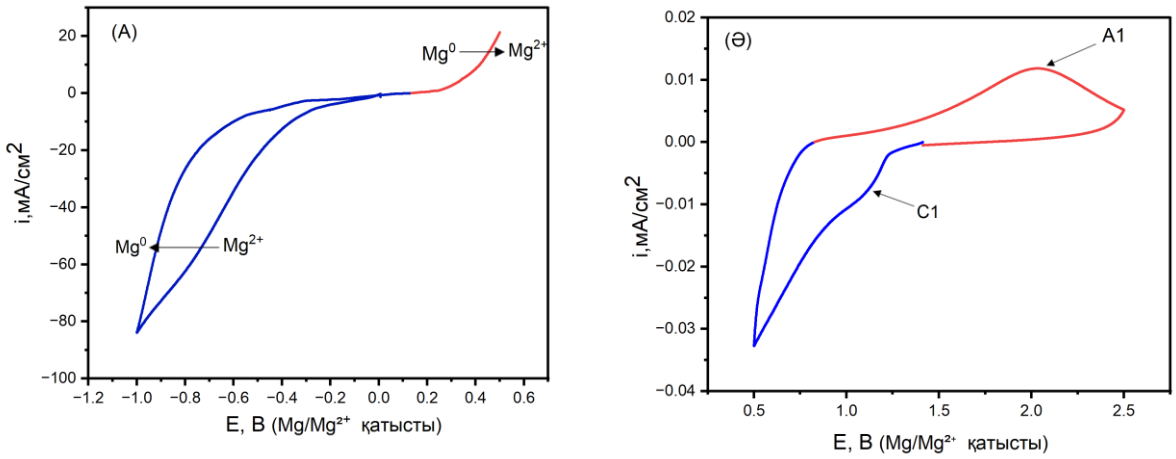
Наноқұрылымды түтікті катод бетінде магний иондарының разрядталуын модельдеу кинетикалық параметрлер мен процесс ерекшеліктерін (ендіру немесе шамадан тыс потенциалда тұндыру) ескере отырып, 9-кестеде көрсетілген параметрлер негізінде жүргізілді.

Кесте 9 – Модельдеуде қолданылатын параметрлер

Параметр	Сипаттамасы
Бастапқы шарттар	
$T = 298\ K$	Жүйе температурасы
$E_a = 0.4\ V$	Анод потенциалы
$E_c = -0.4\ V$	Катод потенциалы
Электролит	
$C = 500\ mol\ m^{-3}$	Магний иондарының бастапқы концентрациясы
Реакция кинетикасы	
$k = 1.55 \times 10^{-10}\ cm\ s^{-1}$ [143]	Mg интеркалациясы мен деинтеркалациясы үшін жылдамдық константасы
$i_0 = 1.5 \times 10^{-4}\ A\ m^{-2}$ [143]	Mg интеркалациясы мен деинтеркалациясы үшін алмасу ток тығыздығы
$i_0 = 10\ A\ m^{-2}$ [184]	Mg асқын потенциалды тұндыруы үшін алмасу ток тығыздығы
$\alpha = 0.5$	Тасымалдау коэффициенті
Массалық тасымалдау	
$D_{Mg^{2+}} = 1.51 \times 10^{-14}\ m^2\ s^{-1}$ [143]	Mg^{2+} иондарының диффузия коэффициенті
$D_{TFSI} = D_{Mg}$	$TFSI^-$ иондарының диффузия коэффициенті
$z = 2$	Mg^{2+} ионының заряды
$z = -1$	$TFSI^-$ ионының заряды

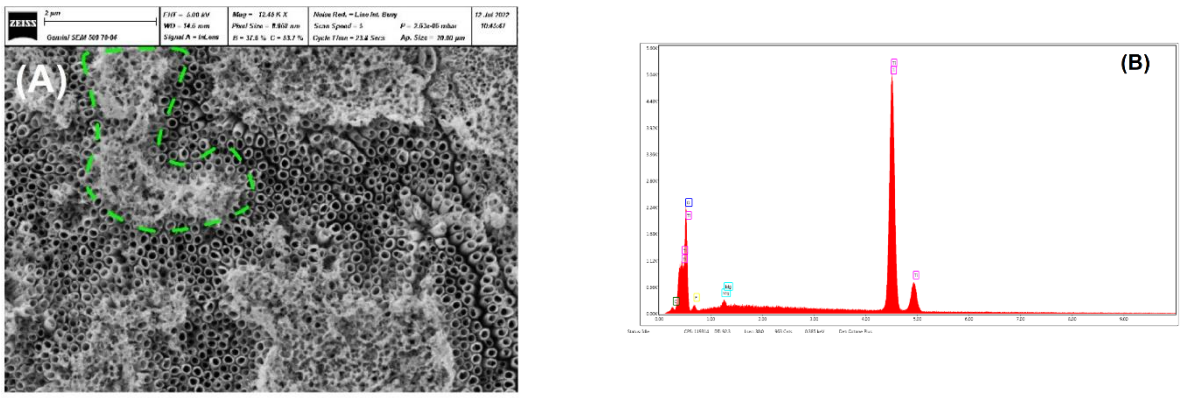
Магнийдің разрядталуы мен иондауын зерттеу

Металдық магний электродында магнийдің разрядталуын көрсететін циклдік вольтамперограмма экспоненциалды қисықты көрсетеді, бұл заряд тасымалы кинетикасының баяу жүретін реакциясына тән (Сурет 42 (А)). Бұл магний иондарының жоғары көлемдік концентрациясына (0,5 М) сәйкес келеді, ол массалық тасымал шектеулерін тудырмауы тиіс. Айта кететін жайт, магнийдің тотықсыздану процесі едәуір артық потенциалмен сипатталады, ол вольтамперограммадағы сканерлеу бағытына байланысты өзгеріп отырады. Артқа сканерлеу кезінде артық потенциалдың өсуі SEI (жартылай өткізгіш электрлік қабықша) деп аталатын қосымша кедергінің түзілуіне байланысты болуы мүмкін, бұл заряд тасымалын одан әрі қиындатады.



Сурет 42 – (А) Металдық жазық Mg электродындағы магнийдің разрядталуы мен иондалуының циклдік вольамперограммалары және (В) 0,5 М $MgTFSI_2$ ерітіндісіндегі EC:DMC аралас ерітіндісінен TiO_2-НТ электродындағы магнийдің разрядталуы мен иондалуының циклдік вольтамперограммалары, сканерлеу жылдамдығы 10 мВ/с.

TiO_2-НТ электродының циклдік вольтамперограммасында С1 шыңы байқалады, бұл магнийдің разрядталуы кезінде массаның тасымалдануының шектеулі екенін көрсетеді. Айта кетерлігі, ЦВА-да «нуклеация циклінің» болмауы магнийдің электрод бетінде жаңа фазаның түзілуі болмай, интеркалациялануының белгісі болуы мүмкін. Интеркалацияланған магний мөлшеріне сәйкес келетін анодтық А1 шыңы жақсы қайтымдылықты көрсетеді. Интеркалация және шығару механизмі зерттеуде ұсынылған модель арқылы түсіндірілуі мүмкін [169]. Магний иондарының разрядталуынан кейінгі TiO_2-НТ электродын сканирлеуші электрондық микроскопия суреттері (қосымша ақпараттағы Сурет 43 (А), жасыл түспен көрсетілген) магнийдің потенциалдан тыс тұндырылуынан туындаған мүмкін болатын жартылай жабылған аудандарды анықтайды (Сурет 43 (Ә)).



Сурет 43 – (А) 0.5 М $MgTFSI_2$ EC/DMC ерітіндісінен Mg^{2+} иондарын шығарғаннан кейінгі TiO_2-НТ электрод бетінің СЭМ суреті, және (В) ЭДС профилі.

Бұл құбылыс [169] зерттеуіндегі 5-суретпен де расталады. Нәтижелер белсенді TiO_2 материалдың жұқа қабатының магниймен тез қанығуын және электрод бетінде магнийдің тұндырылуын көрсетеді, бұл белсенді бетті (наноқұрылымды) азайтып, ақырында тегіс беттің түзілуіне әкеледі.

Мұндай жағдайда наноқұрылымды TiO_2 беті катод ретінде қарастырылады және осы беттегі магнийдің электроқоюы модельдеу арқылы зерттелуі мүмкін. Келесі бөлімдерде электрод геометриясының өзгерісіне және магниймен қаптау кезінде бос кеңістіктердің түзілуіне әртүрлі факторлардың әсері қарастырылады.

Реакция кинетикасының процестерге әсерін зерттеу.

Алдыңғы зерттеуде наноқұрылымды титан оксидінің жұқа оксид қабатындағы магнийдің интеркалация және деинтеркалация процестері баяу кинетикаға ие екенін көрсетті, және олардың жылдамдық константасы $1{,}55\times10^{-10}$ см/с деп анықталды [130]. Магнийдің разрядталуын модельдегенде, алмасу тоғы кинетикалық параметр ретінде қолданылды және ол жылдамдық константасынан келесі теңдеу арқылы есептелді [170]:

$$\log(i_0) = \log(nFk) + (1-\alpha)\log\left(C_{Mg^{2+}}\right) \qquad (18)$$

Мұндағы k – жылдамдық константасы (см·с$^{-1}$), i_0 – алмасу тоғының тығыздығы (А·см$^{-2}$), ал $C_{Mg^{2+}}$ – магний иондарының жалпы концентрациясы (моль·см$^{-3}$).

Есептеу нәтижесінде алмасу тоғының тығыздығы $1{,}5\times10^{-4}$ А·м$^{-2}$ деп анықталды, бұл туралы 1-кестеде толық көрсетілген.

43-суретте TiO_2-НТ электродындағы магнийдің электрхимиялық тотықсызданuуының модельдеу нәтижелері берілген. Бұл сурет электролиз уақытының катод қабатының қалыңдығына қалай әсер ететінін көрсетеді.

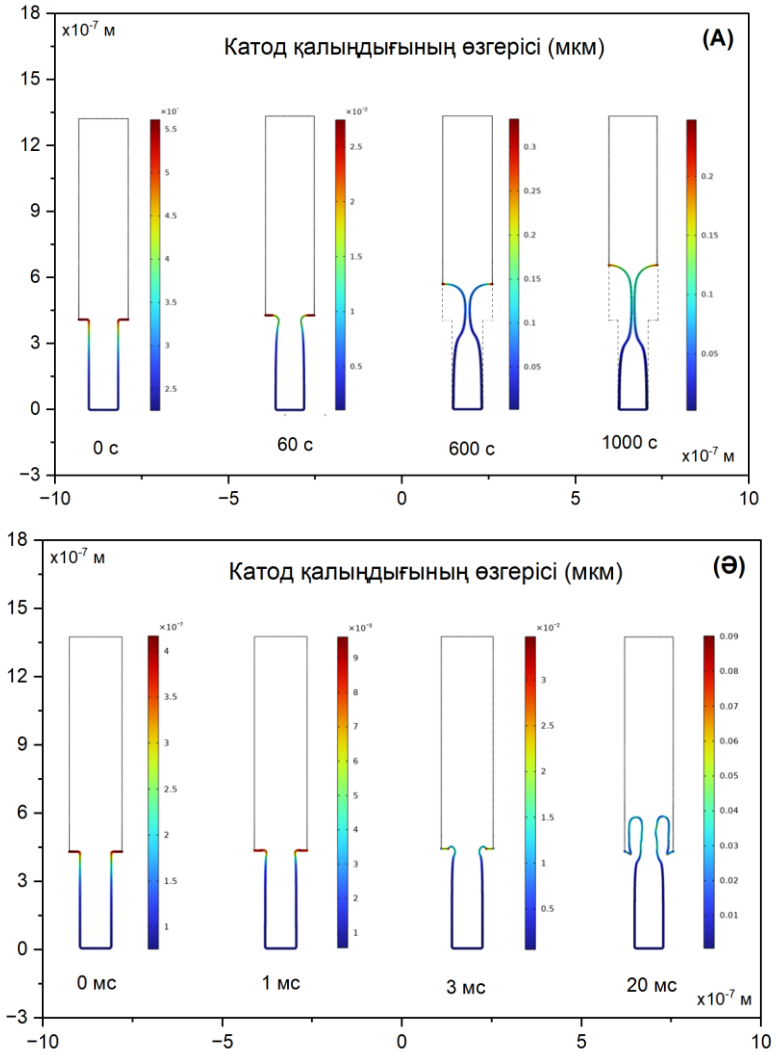
38-суреттің (А) бөлімінде нанотүтік катодының бетінде ток тығыздығының геометриялық ерекшеліктерге байланысты біркелкі емес таралуы байқалады, бұл нанотүтік ішіндегі саңылаудың жабылуына алып келеді. Электродқа тұндырылған магний қабатының біркелкі емес өсуі электрокеміту уақыты ұлғайған сайын, әсіресе 600 секундтан кейін айқын көрінеді. 1000 секундтан кейін нанотүтік катодындағы саңылау толығымен жабылып, заттың түтік ішіне өтуі шектеледі. Бұл саңылаулардың пайда болуы батареяның сыйымдылық сипаттамаларын төмендетеді, бетінің көп бөлігі белсенділігін жоғалтып, наноқұрылымдаудың (нанотүтіктер) бұл әдісін қолдануды қиындатады.

Алайда, маңыздысы – жоғарыда айтылған кинетикалық сипаттамалар магнийдің интеркалациясына қатысты, ол магний қабатының өсуін сипаттайтын артық потенциалмен тұндырудан түбегейлі ерекшеленеді. Белгілі болғандай, TiO_2 жұқа оксид қабатының сыйымдылығы салыстырмалы түрде аз [130], сондықтан TiO_2 қабатының магниймен қанығуы ұзақ уақытты

қажет етпеуі тиіс. Біздің көзқарасымызша, TiO_2 қабаты магниймен қанықкан соң, катод қалыңдығының одан әрі өсуі Mg-дің артық потенциалмен тұндыруына байланысты болып, модельдеуде магнийдің электротұндырылуының кинетикалық сипаттамаларын қолдану қажет.

Кинетикалық параметрлер – жылдамдық константасы, алмасу тоғының тығыздығы және тасымалдау коэффициенті – тек катодтық субстрат материалына ғана емес, сонымен қатар ерітіндінің құрамына және табиғатына да тәуелді екені белгілі [148]. Өкінішке орай, біз магнийдің электрхимиялық тұндыру кинетикасының сандық деректерін беретін толық сипаттамасын таба алмадық.

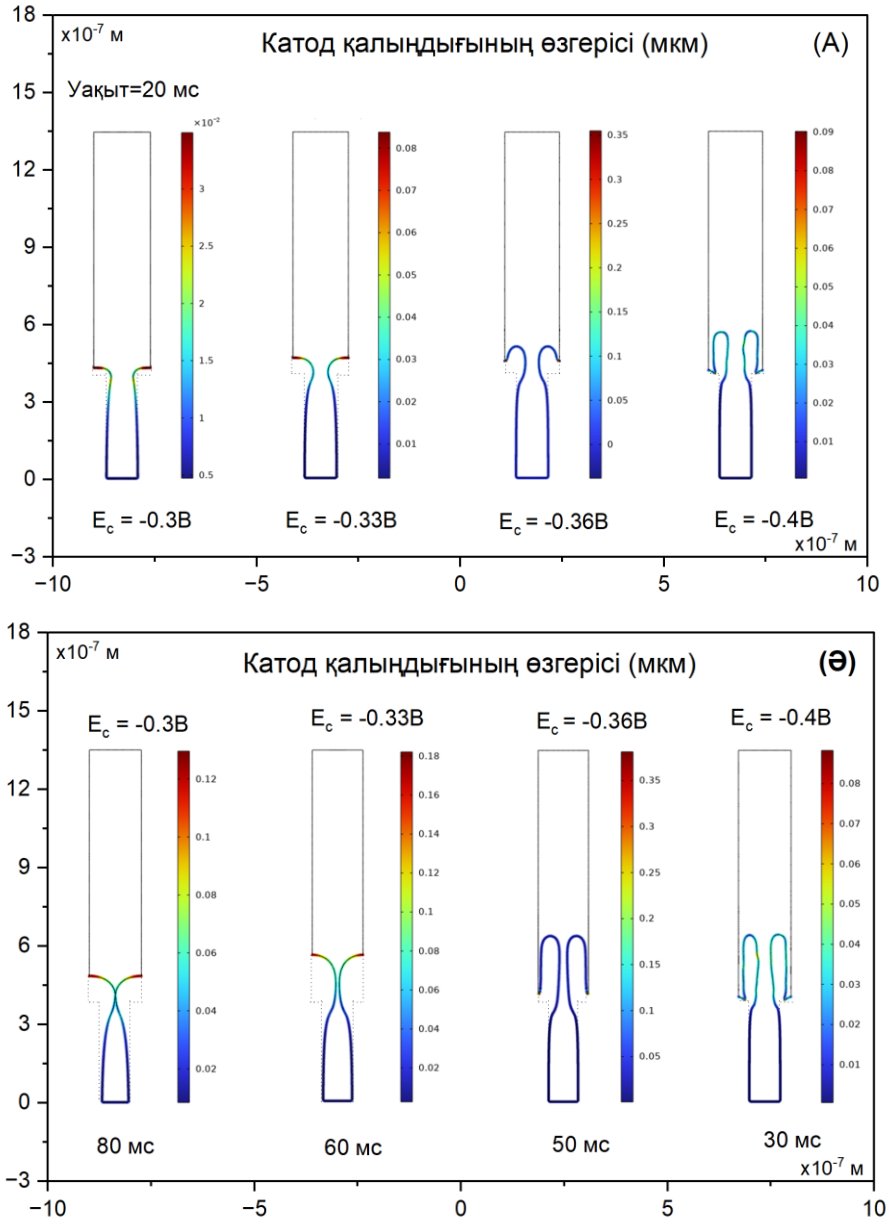
[171] жұмысына сәйкес, Mg-дің артық потенциалмен тұндыруы үшін алмасу тоғының тығыздығы 10 $А·м^{-2}$ (1 $мА·см^{-2}$) болып көрсетілген, ал осы мәнді қолдана отырып жүргізілген модельдеу нәтижелері 44-суреттің (Ә) бөлімінде берілген.



Сурет 44 – Магнийдің разрядталуы кезінде катод қалыңдығының өзгерісіне реакция кинетикасының әсері (микрометрмен):

(А) j_0 = 1,5 × 10^{-4} А/м^2 және D_{Mg2+} = 1,51 × 10^{-14} м^2/с;
(Ә) j_0 = 10 А/м^2 және D_{Mg2+} = 1,51 × 10^{-14} м^2/с.

Дендриттердің түзілуі тек реакцияның жылдам кинетикасымен ғана емес, сонымен қатар қолданылатын потенциал сияқты электрхимиялық шарттармен де байланысты екені анық. Қолданылатын потенциалдың катодтағы магний өсуіне әсері 45-суретте көрсетілген. Төменгі потенциалдарда (–0.3 В) дендриттердің түзілуі байқалмаса, теріс аймаққа 60 мВ ауысу (–0.36 В) дендриттердің түзілуін ынталандырады (45а-сурет).



Сурет 45 – (А) Қолданылған потенциалдың магнийдің өсуіне әсері, катод қалыңдығының өзгерісі (микрометрмен), (Ә) әртүрлі қолданылған потенциалдардағы және i_0=10 A m^{-2}, DMg^{2+} = 1.51 × 10^{-14} м^2/с кезінде қабаттасу уақытының өзгерісі.

Сонымен қатар, нанотүтіктің толық жабылуына қажетті уақыт қолданылатын потенциалға тәуелді болып, –0,3 В және –0,33 В потенциалдарында сәйкесінше 80 және 60 миллисекунд қажет болады (46ә-сурет). –0,36 В және –0,4 В сияқты теріс потенциалдарда дендриттер түзілуі толық жабылуды болдырмайды және өсу үдеуін баяулатады, мүмкін бұл магний иондарының шектеулі диффузиясымен байланысты. Магний қабатының өсу сипаттарына массалық тасымалдың әсерін тереңірек түсіну үшін, келесі бөлімде диффузия коэффициенті мен магний иондарының концентрациясын өзгерту арқылы зерттеулер жүргізілді.

Материалдардың массалық тасымалдануының әсері.

Көп жағдайда массалық тасымал процесіне қатысты сандық мәліметтер, мысалы диффузия коэффициенті, электрхимиялық тәжірибелерден, атап айтқанда ток өлшеулерінен алынады. Сонымен қатар, электродтың нақты бет аймағының анық болмауы және көрінетін бет аймағын қолдану нәтижесінде есептелген мән бұрмалануы мүмкін. Осы мәселені шешу үшін, біз магний иондарының EC:DMC ерітіндісіндегі диффузия коэффициентін Стокс-Эйнштейн теңдеуі арқылы есептедік [155, 169]:

$$D_{Mg^{2+}} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \tag{19}$$

мұндағы k – Болтцман тұрақтысы, η – ерітіндінің динамикалық тұтқырлығы Па·с бірлігінде, r – Mg^{2+} иондарының радиусы метрмен көрсетілген.

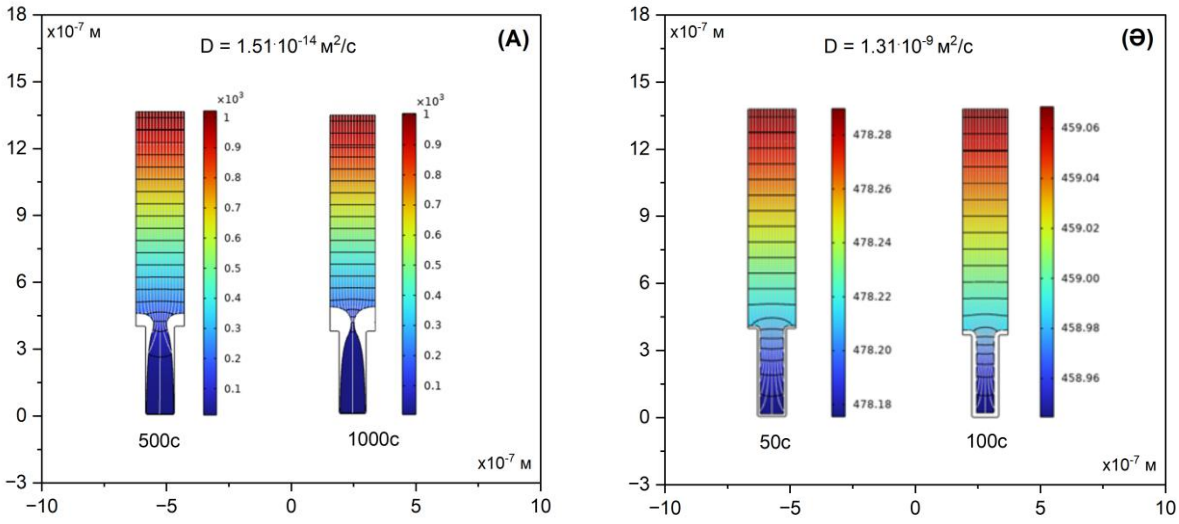
0,5 М $MgTFSI_2$ EC:DMC ерітіндісінің тұтқырлығы туралы нақты деректер болмағандықтан, біз магний мен литий иондарының иондық өлшемдері ұқсас деп есептедік, сондықтан олардың ерітіндінің тұтқырлығына әсері аз болады деп болжалды. Осы себепті тұтқырлық мәні ретінде [172] еңбегіндегі 0,5 М LiTFSI EC:DMC ерітіндісінің тұтқырлығы алынды.

EC:DMC ерітіндісіндегі магний иондарының радиустары туралы әдебиетте мәліметтер аз. [173] еңбегіне сәйкес, Mg(II) иондарының атомдық радиустары координация түріне байланысты 71 пм-ден 103 пм-ге дейін ауытқиды (тетрадедралдан октаэдралға дейін). Диффузия коэффициентін есептеу үшін, Mg^{2+} ионының радиусы (r) 0,103 нм деп алынды, еріту әсерлері ескерілмеген.

Есептелген диффузия коэффициенті 1,13 × 10^{-9} $м^2/с$ құрады. Бұл диффузия коэффициентінің магний қабатының катодта өсуіне әсері 46-суретте көрсетілген.

Жарамды диффузия коэффициентін қолдану процестің физикалық тұрғыдан түсінілуін айтарлықтай өзгертеді. Жоғары диффузия коэффициенті массаның жылдам тасымалдануын қамтамасыз етіп, магнийдің нанотүтіктің тереңдігіне электротұнуына мүмкіндік береді, бұл нанотүтіктің қабырғасының

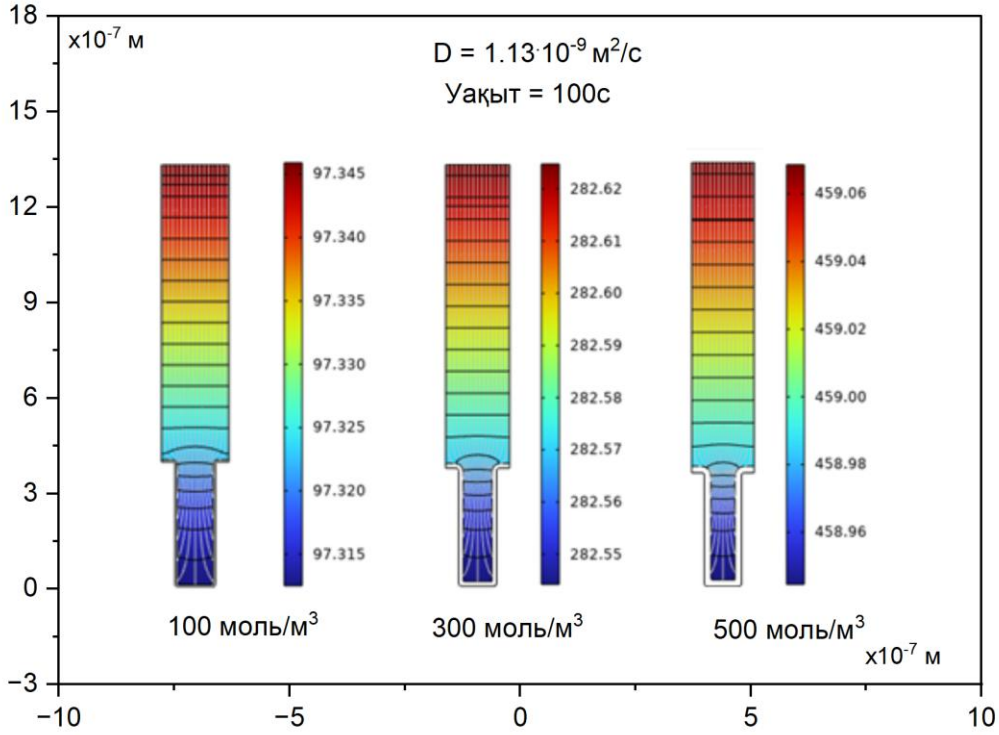
біркелкі өсуіне әкеледі (46ә-сурет), ал баяу диффузияның әсері (45а-сурет) өзгеше көрінеді.



Сурет 46 – (А) i_0 = 1,5 × 10^{-4} А/$м^2$ және $D_{Mg^{2+}}$ = 1,51 × 10^{-14} $м^2$/с кезінде алынған катод қалыңдығының өзгеру профилі (микрометрмен);
(Ә) $C_{Mg^{2+}}$ = 500 моль/$м^3$, $D_{Mg^{2+}}$ = 1,13 × 10^{-9} $м^2$/с және i_0 = 1,5 × 10^{-4} А/$м^2$ кезінде алынған концентрация таралуы мен катод қалыңдығының өзгеру профилі.

Массалық тасымалға әсер ететін маңызды фактор – магний иондарының концентрациясы. Концентрацияның артуы массалық тасымалды жақсартып, реакция жылдамдығын арттырады, бұл 47-суретте анық көрсетілген.

Концентрация таралуы профилі (48-сурет) катодтың аймағындағы (катод бетінің шекарасында) магний иондарының концентрациясы ерітіндінің негізгі көлемінен (bulk концентрация) сәл төмен екенін көрсетеді.



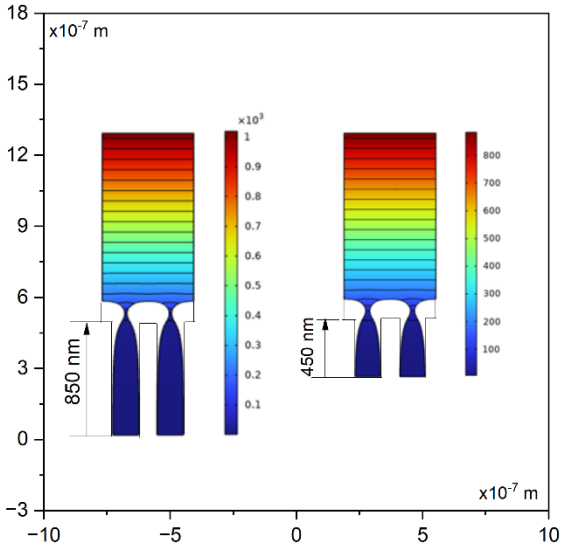
Сурет 47 – Магний иондарының концентрациясын өзгерткен кездегі концентрация таралуы мен катодтың қалыңдығының өзгеру профилі, төгілген уақыты 100 с, $D_{Mg^{2+}}$ = 1,13 × 10^{-9} $м^2/с$ және i_0 = 1,5 × 10^{-4} $А/м^2$.

Сондай-ақ, 100 секундтық тұндыру уақытында магний катод бетінде біркелкі орналасып, нанотүтік қабырғасын жауып, қабат қалыңдығы жоғары концентрацияларда айтарлықтай өсетінін атап өту қажет.

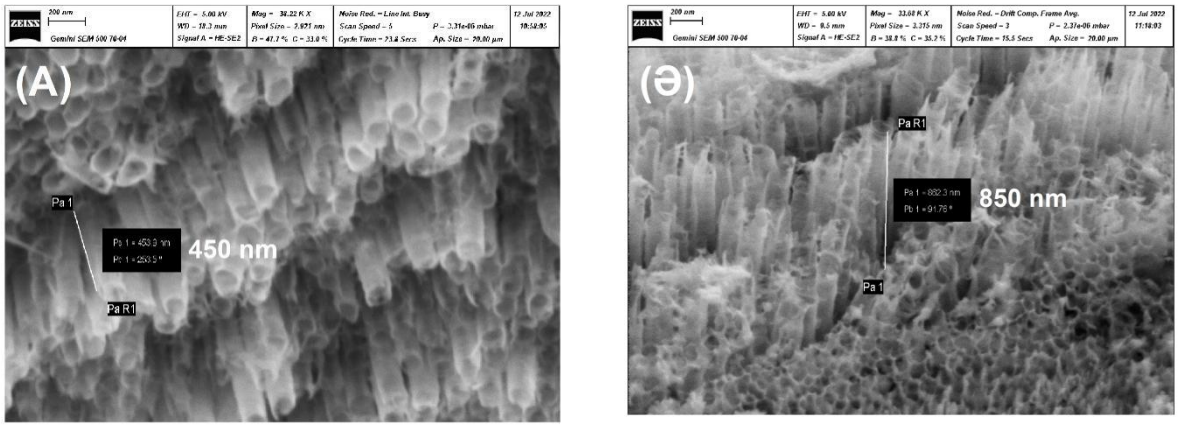
Электрод геометриясы факторы.

Синтезделген TiO_2-НТ морфологиясы мен геометриялық қасиеттері синтездеу шарттарына, әсіресе электрхимиялық процестің ұзақтығына байланысты өзгереді. Титанның ұзақ анодталуы нәтижесінде нанотүтіктердің ұзындығы ұлғайып, нақты беттің ауданы артады. 48-суретте 450 нм және 850 нм ұзындықтағы TiO_2-НТ нанотүтіктерінің СЭМ кескіндері көрсетілген. Магнийдің жабын процесіне нанотүтіктің тереңдігінің әсерін зерттеу үшін магний электротұнуы модельденді. Сонымен қатар, TiO_2-НТ катодының геометриясы көрші нанотүтіктің қосылуымен нақтыланды, бұл 46-суреттің (Ә) бөлімінде бейнеленген. 49-суретте 850 нм ұзындықтағы TiO_2-НТ катоды 450 нм нанотүтікке қарағанда жабылмаған аймақтары көбірек екені көрінеді, бұл нанотүтік аралық жабылу процесі жүріп жатқанда материалдың тиімді пайдаланылмауын көрсетеді.

Магнийдің электртотықсыздану кинетикасы, әсіресе артық потенциал кезінде жүретін шөгу процесінде, айтарлықтай ерекшеленетіні байқалады. Әдебиетте келтірілген 10 А $м^{-2}$ алмасу ток тығыздығы [171] тым жоғары болып көрінеді, ал интеркалация-дейинтеркалация вольтамперометрлік қисығынан алынған 1,51 × 10^{-4} А $м^{-2}$ мәні өте төмен.



Сурет 48 – Катод бетінің өзгерісі және Mg^{2+} иондарының концентрациясының таралу профильдері, E = –0,4 В, i_0 = 1,5 × 10^{-4} А $м^{2-}$ және $D_{Mg^{2+}}$ = 1,13 × 10^{-9} $м^2/с$ мәндерінде алынған.



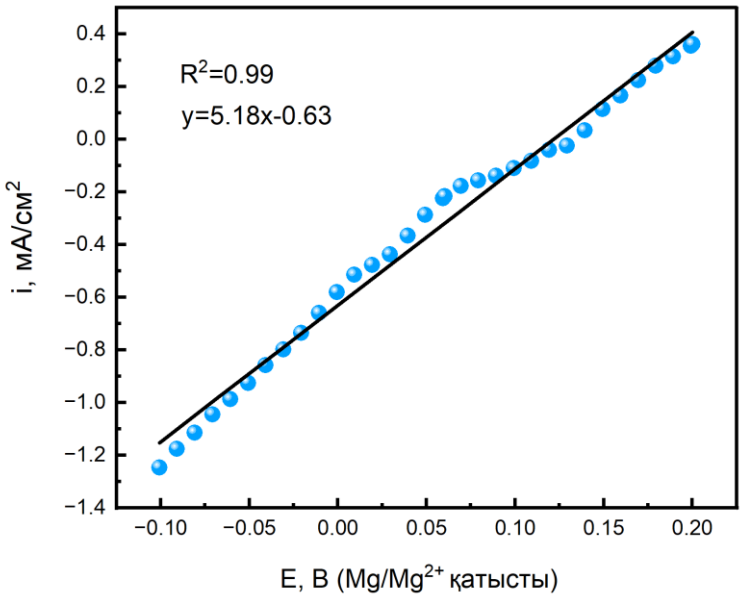
Сурет 49– Түрлі ұзындықтағы TiO_2-НТ нанотүтіктердің электрод бетінің СЭМ суреті: (А) 450 нм және (В) 850 нм.

Осы айырмашылықты шешу үшін қосымша өлшеулер жүргізілді, нәтижесінде 42а-суреттегі вольтамперограмма алынды. Вольтамперограммадағы кері сканерлеу бөлігі (TiO_2-НТ беті магниймен қапталған кезде) және теңдік потенциалға жақын I–E қисығының сызықты аймағынан (50-сурет) поляризациялық кедергі R_p [148] анықталды. R_p мәнін пайдалана отырып, төмендегі теңдеуге сәйкес алмасу ток тығыздығы есептелді [169]:

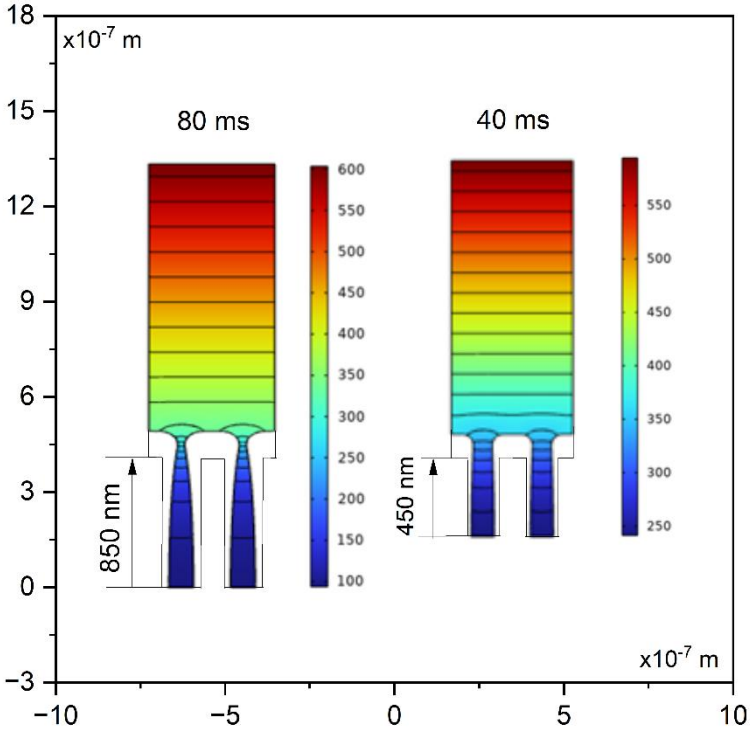
$$i_0 = \frac{RT}{nFR_p} \quad (20)$$

Есептелген алмасу ток тығыздығы 0,665 А $м^{-2}$ болды, бұл магнийдің электртотықсыздану реакциясының кинетикасын дәлірек сипаттайтын сияқты. Осы мән кейінірек екі нанотүтікпен көрсетілген геометрияны пайдаланып Mg-ның артық потенциал шөгуін модельдеуде қолданылды (51-сурет).

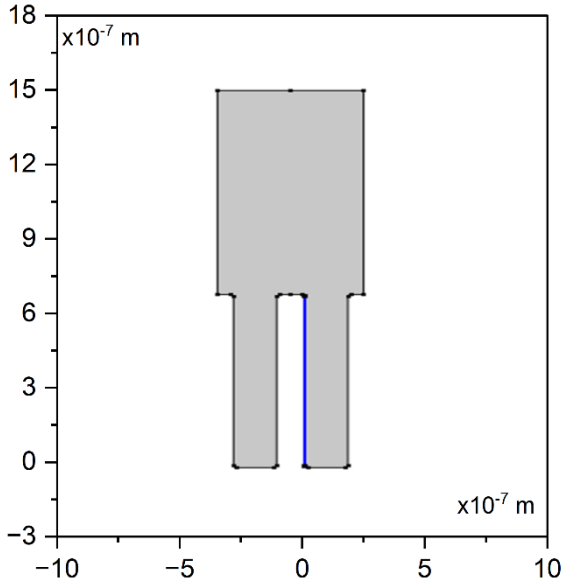
51-суретте көрсетілгендей, EC:DMC ерітіндісіндегі 0,5 М $MgTFSI_2$-нің разряд-иондану поляризация қисығынан алынған кинетикалық деректерді қолдану нәтижесінде нанотүтік қабырғасының біркелкі қапталуы қамтамасыз етіледі. Дегенмен, нанотүтік аралығындағы қабаттасу әсерін толықтай жою мүмкін емес. Нанотүтік қабырғасының таңдалған бөлігіндегі магний қабатының қалыңдығының өзгерісі (52-сурет) поляризация күшейген сайын (теріс потенциалдарда) қабаттасу әсерінің айқындалатынын көрсетеді (53а-сурет).



Сурет 49 – 0,5 М $MgTFSI_2$ EC:DMC ерітіндісіндегі Mg электродының поляризация қисығының сызықты бөлігі, сканерлеу жылдамдығы 10 мВ/с.



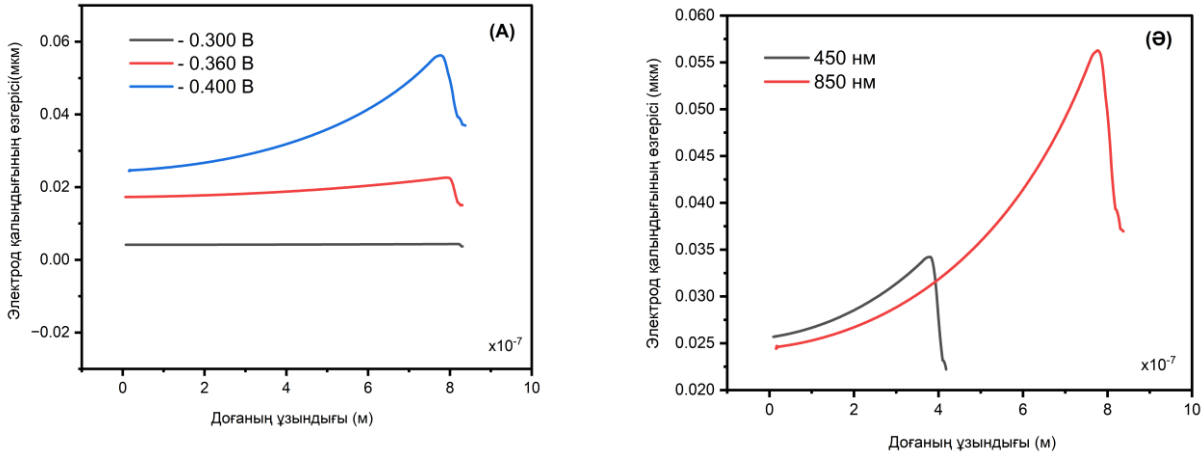
Сурет 51 – Катод бетінің өзгерісі және Mg^{2+} иондарының концентрациясының таралу профильдері, шарттары: E = –0,4 В, i_0 = 0,665 А/м^2 және $D_{Mg^{2+}}$ = 1,13 × 10^{-9} м^2/с.



Сурет 52 – Модельдің геометриясы жазық магний анодын және екі нанотүтік түрінде ұсынылған наноқұрылымды титан оксидінен тұратын катодты бейнелейді. Нанотүтіктің ішкі қабырғасы көк түспен белгіленген.

Наноқұрылымдық катод бетін біркелкі қаптау тек төмен поляризация жағдайында, яғни –0,3 В және –0,36 В потенциалдарында жүзеге асады, бұл наноқұрылымдық материалдың барлық тиімді бетін пайдалануға мүмкіндік

береді. Ал жоғары поляризация кезінде нанотүтік аралығы магнийдің қабырға бойындағы біркелкі емес қабатталуы салдарынан бөгеледі (53ә-сурет). Катод нанотүтік аралығын толтыру оның геометриясына тәуелді; терең нанотүтік (850 нм) шамамен 80 миллисекундта толса, қысқа нанотүтік шамамен екі есе тезірек, 40 миллисекундта толады (51-сурет).



Сурет 53 – (А) Магнийдің электротұндырылған қабатының қалыңдығының өзгеруі нанотүтіктің ішкі қабырғасында, мұндағы 0 – катодтың түбі, ал 8,5 – нанотүтіктің тереңдігі (850 нм), Mg-нің әртүрлі тұндыру потенциалдарында алынған. (В) Әр түрлі нанотүтіктер тереңдіктерінде –0,4 В потенциалында нанотүтіктердің қабырғасы бойындағы электротұндырылған магний қабатының қалыңдығының өзгеруі.

Қорытындылай келе, зерттеуде катод геометриясының, атап айтқанда наноқұрылымдаудың және материал нанотүтік болған кезде аралықтың жабылу мәселесінің маңыздылығы тиімді дәлелденген. Бұл құбылыс тек магнийдің электротұнуына ғана емес, сонымен қатар TiO_2-НТ катодтарын қатты электродпен немесе полимермен қаптауда да кездеседі.

Бұл зерттеу нанотүтік геометриясының магнийдің разрядына және TiO_2 нанотүтік электродтарының бет морфологиясына әсерін тәжірибелік әдістер мен COMSOL Multiphysics модельдеуін қолдана отырып көрсетті. Жоғары беттік ауданы бар TiO_2-НТ магний-иондық батареялар үшін перспективті материал болып табылады; алайда олардың жұмысы геометриялық және кинетикалық факторларға тәуелді. Mg тұнуының оңтайландырылуы және жағымсыз құбылыстардың – дендриттердің түзілуі немесе аралықтың жабылуының алдын алу үшін интеркалация кинетикасы, электрод геометриясы және массалық тасымалдау қасиеттерінің нақты теңдігін қамтамасыз ету өте маңызды. 0,665 А $м^{-2}$ алмасу токтық тығыздығы сияқты тәжірибелік параметрлерді қолдана отырып, шынайы модельдеу тұнбаның әрекетіне дәл түсінік береді және тұрақты, жоғары өнімділікке ие Mg-иондық микробатареяларды дамытуға жол көрсетеді.

3.5 Анодтық материалды алудың технологиялық алгоритмі

Қазіргі таңда аккумуляторлық технологиялардың қарқынды дамуы әртүрлі иондық жүйелерге (Li^+, Na^+, Mg^{2+} және т.б.) арналған анодтық материалдарды жасау үшін тиімді әрі әмбебап тәсілдерді қажет етеді. Металл ионды батареяларға қатысты көптеген теориялық және тәжірибелік зерттеулер жүргізілгенімен, ғылыми әдебиеттерде анодтық материалдарды алу мен оларды кешенді зерттеу кезеңдерін әмбебап сызбаға біріктіретін бірыңғай әдістемелік жүйе қалыптаспаған.

Анодтық материалды алудың технологиялық алгоритмі ретінде ұсынылып отырған әмбебап сызба (Сызба 6) өз жүйелілігімен, бейімделгіштігімен және кезеңдер арасындағы кері байланыс механизмінің болуымен ерекшеленеді. Мұндай тәсіл әртүрлі морфологиялармен және фазалық модификациялармен жұмыс істеуде икемділікті қамтамасыз етеді, сондай-ақ алынған нәтижелерге байланысты синтез бен зерттеу параметрлерін жедел түзетуге мүмкіндік береді. Дәстүрлі сызықтық стратегиялардан айырмашылығы, бұл сызба циклдік сипатқа ие және өзіне мына негізгі бағыттарды біріктіреді: синтез, құрылымдық-морфологиялық сипаттама, электрохимиялық қасиеттерді зерттеу, модельдеу және болжау.

Мұндай сызбаның бірегейлігі мен ғылыми жаңашылдығы:

1. *Тұжырымдамалық жаңашылдығы* – әртүрлі иондық батареялардың (Li-, Na-, Mg-, Zn-иондық және т.б.) барлық түрлеріне қолдануға болатын анодтық материалдарды әзірлеуге арналған әмбебап, бейімделгіш платформа құру. Яғни, бұл сызба белгілі бір материалға емес, тұжырымдаманы таңдаудан бастап, сынақ пен оңтайландыруға дейінгі құрастыру принципіне негізделген.

2. *«Идеядан ұяшыққа дейінгі» жүйелік тәсіл*

Фрагменттік әдістемелерден айырмашылығы, мұнда синтез бен сынақтар бөлек қарастырылмайды, керісінше химиялық жүйе мен прекурсорларды стратегиялық таңдаудан бастап электрхимиялық қасиеттерді талдауға және кері оңтайландыруға дейінгі барлық кезеңдер біріктірілген.

Бұл, шын мәнінде, кез келген жаңа анодты әзірлеуде қолдануға болатын цифрлық немесе әдістемелік конструктор болып табылады.

3. *Енгізілген* кері байланыс *(итерациялық цикл)*

Негізгі ерекшелігі – нәтижелер қанағаттанарлықсыз болған жағдайда (төмен сыйымдылық, тұрақсыздық және т.б.) алдыңғы кезеңдерге қайта оралу механизмінің болуы.

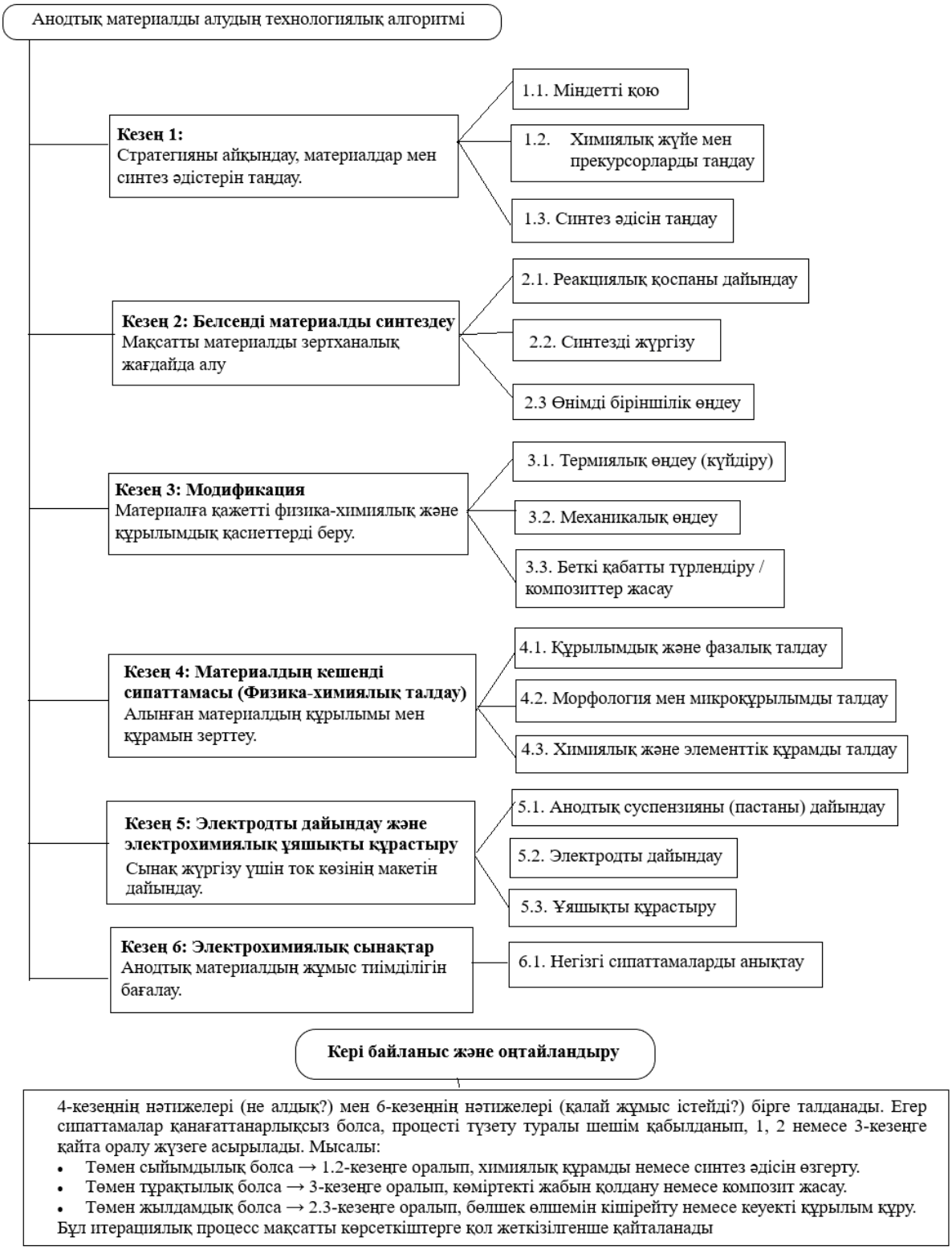
4. *Материалдар мен әдістер бойынша әмбебаптық*

Сызба модульдік түрде құрылған:

2-кезеңде кез келген синтез әдісін таңдауға болады — гидротермиялық, золь-гель, анодтау, қатты фазалық және т.б.;

3-кезеңде кез келген түрдегі модификациялар қолданылуы мүмкін (допингтеу, көміртектендіру, композит жасау);

6-кезеңде сынақ әдістемелерін әртүрлі жүйелерге бейімдеуге болады.



Сызба 6 - Анодтық материалды алудың технологиялық алгоритмі

5. Практикалық маңыздылығы

Жаңа анодтарды жобалау алгоритмі ретінде зертханаларда және инженерлік орталықтарда қолданылуы мүмкін; кезеңдерді құрылымдау мен кері қайту

критерийлерінің арқасында ғылыми зерттеу жұмыс уақытын қысқартуға көмектеседі.

6. *Цифрландыру мүмкіндігі*

Кезеңдердің нақты құрылымдалуының арқасында сызбаны эксперттік жүйе немесе білім базасы түрінде цифрландыруға болады:

Батарея түрі мен мақсатты сипаттамаларды енгізесіз → синтез, модификация және сынақтың ұсынылған әдістер жиынтығын аласыз.

Бұл оны тек іргелі химия үшін ғана емес, сонымен қатар материалтану саласы үшін де инновациялық құралға айналдырады.

Осылайша, ұсынылған сызба анодтық материалдарды кешенді зерттеуге арналған «жол картасы» болып табылады, ол іргелі және қолданбалы аспектілерді біріктіріп, келесі буын иондық батареяларына арналған тиімді электродтық материалдарды жедел әзірлеуге мүмкіндік ашады.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Әртүрлі нанокұрылымды титан оксидтері синтезделіп, морфологиялық және құрылымдық қасиеттері физика-химиялық әдістермен анықталды: ішкі диаметрі 90–150 нм және ұзындығы 0,8 ± 0,1 мкм болатын жоғары реттелген анатаз фазалы нанотүтіктер, ені 10–15 нм, ұзындығы 0,20–0,35 мкм құрайтын ретсіз агрегатталған анатаз наноталшықтары, диаметрі 240–400 нм және ұзындығы 5–10 мкм болатын, анатаз бен TiO_2(B) фазасынан тұратын нанотаяқшалар.

2. Синтезделген әртүрлі морфологиядағы анодты материалдарға Mg^{2+} иондарының интеркаляция/деинтеркаляциялану қабілеттілігін сипаттау үшін осы процестің кинетикалық параметрлері анықталды: наноталшықтар үшін диффузиялық коэффициент $D_{Mg^{2+}} = 5{,}70 \times 10^{-11}$ см^2/с және жылдамдық константасы $k^0 = 1{,}67 \times 10^{-11}$ см/с; нанотаяқшалар үшін – $D_{Mg^{2+}} = 2{,}90 \times 10^{-10}$ см^2/с және $k^0 = 1{,}05 \times 10^{-8}$ см/с; ал нанотүтіктер үшін – $D_{Mg^{2+}} = 1{,}51 \times 10^{-10}$ см^2/с және $k^0 = 1{,}67 \times 10^{-10}$ см/с. Сонымен қатар, электродты процестің механизмін сипаттау үшін lg(i) мен lg(υ) арасындағы сызықтық тәуелділіктің көлбеу мәні (b) есептелді: TiO_2 наноталшықтарында b-мәндері 0,77–0,83 аралығында өзгеріп, зерттелген жүйеде иондардың диффузиясымен шектелетін интеркаляция процесі мен беткі псевдосыйымдылық реакцияларының қатар жүретінін көрсетті, ал нанотүтіктер мен нанотаяқшалар үшін b-мәндері 0,86–1,08 аралығында болып, олардың электродтық реакциялары негізінен псевдосыйымдылық сипатта өтетінін дәлелдейді.

3. TiO_2 негізіндегі әртүрлі морфологиядағы анод материалдарының электрохимиялық қасиеттері олардың құрылымдық тұрақтылығына тікелей тәуелді екені анықталды. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, TiO_2 нанотүтіктері төмен меншікті сыйымдылыққа ($C_1 = 0{,}40$ мА·сағ·г$^{-1}$) ие болғанымен, жоғары циклдік тұрақтылық танытты — 50 цикл соңында разрядтық сыйымдылықты сақтау деңгейі 100% құрады. Ал TiO_2 наноталшықтары бастапқыда салыстырмалы жоғары сыйымдылық (13,21 мА·сағ·г$^{-1}$) көрсеткенімен, циклдеу барысында белсенді аймақтардың деградациясына байланысты сыйымдылығы тез төмендеп, 50 циклден кейін сақтау деңгейі небәрі 11,33%-ға дейін түсті. TiO_2 нанотаяқшалар алғашқы циклде жоғары сыйымдылық (~380 мА·сағ·г$^{-1}$) көрсеткенімен, көп циклдік жұмыс кезінде кристалл торының тұрақсыздығына байланысты сыйымдылығы күрт төмендеп, 50 цикл соңында сақтау деңгейі 5,29% ғана болды.

4. Зерттелген үш нанокұрылымның ішінде TiO_2 нанотүтіктері төмен меншікті сыйымдылық көрсеткенімен, олардың құрылымдық беріктігі, жоғары циклдік тұрақтылығы және электрод дайындау әдісінің қарапайымдылығына байланысты МИБ үшін перспективалы анодтық материал ретінде айқындалды.

5. TiO_2 нанотүтіктеріне магний иондарының разрядталу процесі COMSOL Multiphysics бағдарламасы көмегімен модельденді. Жүргізілген

модельдеу нәтижелері Mg^{2+} иондарының тасымалы мен электрод бетінің морфологиясы арасында айқын байланыс бар екенін көрсетті. 0,665 $А \cdot м^{-2}$ алмасу ток тығыздығы сияқты тәжірибелік параметрлерді ескере отырып жүргізілген сандық модельдеу алынған нәтижелердің реалды процестерге жақындығын дәлелдеді және Mg^{2+} иондарына негізделген тұрақты әрі жоғары өнімді микробатареяларды әзірлеуге ғылыми негіз қалыптастырды.

6. Әмбебап технологиялық сызба әзірленді, ол анодтық материалдарды алу барысында физика-химиялық және электрхимиялық сынақтардың нәтижелеріне сүйене отырып синтез бен модификация процесін итерациялық түрде түзетуге мүмкіндік береді. Бұл өз кезегінде оңтайлы параметрлерді іздеудің тиімділігін арттыруға және анодтардың қасиеттерін бағыттап жобалауға жағдай жасайды.

ЖАРИЯЛАНЫМДАР ТІЗІМІ

Диссертацияның негізгі тұжырымдары мен нәтижелері келесі Халықаралық және Республикалық конференцияларда баяндалды және талқыланды:

1) Rakhymbay G., Avchukir Kh., Konysbay Y., Vacandio F., **Jumanova R.**, Bakhytzhan Y., Abildina A., Argimbayeva A. Influence of LiCl on the kinetics of Mg^{2+} insertion into TiO_2 prepared by solid-state chemical reaction // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2023. V.28. – P.1-12 doi.org/10.1007/s10008-023-05742-0 **(**percentile 69%).

2) **Jumanova R.**, Rakhymbay G., Abildina A., Avchukir Kh., Bakhytzhan Ye., Vacandio F., Argimbayeva A. Nanostructured TiO_2 as anode material for magnesium-ion batteries // Journal of Solid State Electrochemistry. - 2023. – **27**. - P. 223–233 https://doi.org/10.1007/s10008-022-05307-7 **(**percentile 69%)

3) Abildina A.K., Avchukir K., **Jumanova R.Zh.,** Beiseyeva A.N., Rakhymbay G.S., Argimbayeva A.M. Preparation and electrochemical characterization of TiO_2 as an anode material for magnesium-ion batteries // Bulletin of the University of Karaganda. – Chemistry. – 2021. – V.104(4). - P. 104-116. https://doi.org/10.31489/2021Ch4/104-116

4) Абильдина А.К., **Джуманова Р. Ж.,** Рахымбай Г.С., Бейсеева А.Н., Аргимбаева А.М. Магний-ионды батареяға арналған ұнтақ висмут негізіндегі анодтық материал және оның қасиеттері // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2021. – V.102(3). – P. 32-39. https://doi.org/https://doi.org/10.15328/cb1221

5) **Джуманова Р.Ж**., Бейсеева А.Н., Рахымбай Г.С., Абильдина А.К., Авчукир Х., Аргимбаева А.М. Получение анода магний ионных батарей гидротермальным методом и его анализ // Труды XI международного беремжановского съезда по химии и химической технологии 19-20 ноября 2021 г, 101-102 стр.

6) Рустемова М.Е, **Джуманова Р.Ж**. Титан оксидін гидротермиялық өңдеу және оны талдау // «Фараби Әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы, әл-Фараби ат. ҚазҰУ, 6-8 сәуір, 2022 ж., Алматы, Қазақстан, 61 бет.

7) Бейсеева А., **Джуманова Р.Ж.**, Абильдина А.К. Электрохимические характеристики TiO_2 как анодного материала для магний-ионных аккумуляторов// Материалы международной конференции студентов и молодых учёных «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» 6-8 апреля 2022 г., Алматы, Казахстан, 95 стр.

8) **Джуманова Р.Ж**., Мусина З.М. Титан оксидін алу және оны талдау // Алматы технологиялық университетінің 65 жылдығына арналған «Тағам, жеңіл өнеркәсіптері мен қонақжайлылық индустриясының инновациялық дамуы» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының материалдары, 21 қазан, 2022 ж., Алматы, Казахстан, 392-393 бет.

9) **Джуманова Р.Ж**., Мусина З.М. Наноқұрылымды TiO_2 негізіндегі анодты гидротермиялық әдіспен алу және оның электрхимиялық қасиеттері // ҚР ҰҒА академигі Қ.С.Құлажановтың 80 жылдық мерейтойына арналған «Тамақ және жеңіл өнеркәсіпте химиялық технология мен машина жасауды дамытудың заманауи тенденциялары» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының материалдары. – Алматы: АТУ, 23 ақпан, 2023. – 71-73 бет.

10) Rustemova M.E., **Jumanova R.Zh**., Argimbayeva A.M. Perspectives of using TiO_2-based anodes for high performance magnesium-ion batteries // Proceedings of the scientific-practical conference of the republic with the participation of international professors and young scientists, dedicated to the 105th anniversary of the National University of Uzbekistan on the topic "Problems of Analytical Chemistry", 2023, Uzbekistan, P. 18-19.

11) Хапар Ш.Ә., **Джуманова Р.Ж**. МИБ анодты материалына гальваностатикалық сынақтар жүргізу // Студенттер мен жас ғалымдардың «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» атты халықаралық ғылыми конференциясы, 6-8 сәуір, 2023, 226 бет.

12) Тыныбаев Д.Е., **Джуманова Р.Ж.** Получение и анализ анодного материала на основе TiO_2 для магний-ионных батареймaтериалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ӘЛЕМІ», 2025, С. 266.

13) Raigul Jumanova Akmaral Argimbayeva, Candidate of chemical sciences Gulmira Rakhymbay, PhD Khaisa Avchukir, Ph.D. Modeling of magnesium discharge on TiO_2 nanotubes substrate Article Processing Charge (APC) - рецензияда.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1 Zhang Y., Geng H., Wei W. Challenges and recent progress in the design of advanced electrode materials for rechargeable Mg batteries // Energy Stor. Mater. – 2019. – V. 20. – P. 118–138 https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.033

2 Attias R., Salama M., Hirsch B. Anode-electrolyte interfaces in secondary magnesium batteries // Joule. – 2019. – V. 3. – P.27–52 https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.02

3 Sheha E., El-Deftar M. Magnesium hexakis(methanol)-dinitrate complex electrolyte for use in rechargeable magnesium batteries // J. Solid State Electrochem. – 2018. – V. 22. – P. 2671–2679 https://doi. org/10.1007/s10008-018-3986-z

4 Guo Q., Zeng W., Liu S.L. Recent developments on anode materials for magnesium-ion batteries: a review // Rare Met. – 2021. – V. 40. – P. 290–308 DOI:10.1007/s12598-020-01493-3

5 Meng Y., Wang D., Zhao Y. Ultrathin TiO_2-B nanowires as an anode material for Mg-ion batteries based on a surface Mg storage mechanism // Nanoscale. – 2017. – V. 9. – P. 12934–12940 https://doi.org/ 10.1039/c7nr03493h

6Fu Q., Sarapulova A., Trouillet V. In Operando Synchrotron Diffraction and in Operando X-ray Absorption Spectroscopy Investigations of Orthorhombic V_2O_5 Nanowires as Cathode Materials for Mg-Ion Batteries // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141. – P. 2305–2315 https:// doi.org/10.1021/jacs.8b08998

7Wang Y., Liu Z., Wang C. Highly branched VS_4 nanodendrites with 1D atomic-chain structure as a promising cathode material for long-cycling magnesium batteries // Adv. Mater. – 2018. – V. 30. – P. 1–10. https://doi.org/10.1002/adma.201802563

8Yoo H.D., Liang Y., Dong H. Fast kinetics of magnesium monochloride cations in interlayer-expanded titanium disulfide for magnesium rechargeable batteries // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – P. 339 https://doi.org/ 10.1038/s41467-017-00431-9

9Luo L., Zhou K., Lian R. Cation-defcient TiO_2(B) nanowires with protons charge compensation for regulating reversible magnesium storage // Nano Energy. – 2020. –V. 72. – P. 104716 https://doi.org/10. 1016/j.nanoen.2020.104716

10 Liu G., Wu H.H., Meng Q. Role of the anatase/TiO_2(B) heterointerface for ultrastable high-rate lithium and sodium energy storage performance // Nanoscale Horizons. – 2020. – V. 5. – P. 150–162 https://doi. org/10.1039/c9nh00402e

11 Minella M., Versaci D., Casino S. Anodic materials for lithium-ion batteries: TiO_2-rGO composites for high power applications // Electrochim Acta. – 2017. –V. 230. – P. 132–140 https://doi.org/10. 1016/j.electacta.2017.01.190

12 Cao W., Chen K., Xue D. Highly ordered TiO_2 nanotube arrays with engineered electrochemical energy storage performances // Materials. – 2021. – V. 14. – Is. 3. - 510, doi: 10.3390/ma14030510.

13 Ma D., Mu X., Zhao G., Qin X., Qi M. MnO_2/Carbon Nanofibers Material as High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries // Coatings. - 2023. – V. 13. – Is. 4. - 707 doi: 10.3390/coatings13040707.

14 Song L. V_2O_5 layered nanofibers as high-performance cathode for lithium-ion batteries// Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2024. – V. 35. – Is. 24 doi: 10.1007/s10854-024-13386-7.

15 Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices // Science. – 2011. – V. 334. – P. 928-935 DOI: 10.1126/science.1212741

16 Roy A., Sotoudeh M., Dinda S., Y. Tang, Kübel Ch., Grob A., Zhao-Karger Zh., Fichtner M., Zh. Li*u* Improving rechargeable magnesium batteries through dual cation co-intercalation strategy // Nat Commun. – 2024. – V. 15. – P. 492-508 doi: 10.1038/s41467-023-44495-2.

17 Winter M., Brodd R.J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? // Chemical Reviews. – 2004. – V. 104. – №10. – P. 4245-4270 https://doi.org/10.1021/cr020730k

18 Habib A. K. M. A., Hasan M. K., Issa G. F., Singh D., Islam S., Ghazal T. M. Lithium-Ion Battery Management System for Electric Vehicles: Constraints, Challenges, and Recommendations // Batteries. – 2023. – V. 9. – P. 152-176 doi: 10.3390/batteries9030152.

19 Liu Zh., Lu T., Song T., Yu X.-Y., Lou X. W., Paik U. Structure-designed synthesis of FeS_2@C yolk–shell nanoboxes as a high-performance anode for sodium-ion batteries Energy Environ // Sci.. – 2017. – V. 10. – P. 1576-1580 https://doi.org/10.1039/C7EE01100H

20 Chen J., Palliotto A., Yun S., Christensen D. V., Esposito V., Pryds N. Post-lithiation: a way to control the ionic conductivity of solid-state thin film electrolyte // Mater Adv. – 2023. – V.4. – P. 6638-6644 doi: 10.1039/d3ma00894k

21 Sun X., Bonnick P., Duffort V., Liu M., Rong Z., Persson K. A., Ceder G., Nazar L. F. A high capacity thiospinel cathode for Mg batteries Energy Environ // Sci. – 2016. – V. 9. – P. 2273-2277 https://doi.org/10.1039/C6EE00724D

22 Shannon R.D. Revised effective ion ic radii and systematic studies of interatomie distances in halides and chaleogenides // Acta Cryst. – 1976. – V. 32. – P. 751–767 https://doi.org/10.1107/S0567739476001551

23 Shimokawa K. and et al. Spinel-to-Rocksalt Transition on Mg Insertion into Spinel-Oxide Cathodes in Magnesium Rechargeable Batteries // ECS Meeting Abstracts. – 2016. – V. MA2016-02. – P. 688 doi: 10.1149/ma2016-02/5/688.

24 Han G. and et al. Magnesium-based energy materials: Progress, challenges, and perspectives // Journal of Magnesium and Alloys. – 2023. – V. 11. – I.11. – P. 3896–3925. 10.1016/j.jma.2023.08.009

25 Lautar A. K., Bitenc J., Rejec T., Dominko R., Filhol J. S., Doublet M. L. Electrolyte Reactivity in the Double Layer in Mg Batteries: An Interface Potential-Dependent DFT Study // J Am Chem Soc. – 2020. – V.142. – P. 5146–5153 doi: 10.1021/jacs.9b12474.

26 Rashad M., Asif M., Wang Y., He Z., Ahmed I. Recent advances in electrolytes and cathode materials for magnesium and hybrid-ion batteries // Energy Storage Mater. – 2020. – V.25. - P. 342 doi: 10.1016/j.ensm.2019.10.004.

27 Wei C., Tan L., Zhang Y., Wang Z., Feng J., Qian Y. Towards better Mg metal anodes in rechargeable Mg batteries: Challenges, strategies, and perspectives // Energy Storage Materials. – 2022. – V.25. – P. 299–319 doi: 10.1016/j.ensm.2022.08.014.

28 Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., Wang Zh. Engineering of Sodium-Ion Batteries: Opportunities and Challenges // Engineering. – 2023. – V.24. – P. 172–183 doi: 10.1016/j.eng.2021.08.032

29 Tran T.T., Lamanna W.M., Obrovac M.N. Evaluation of $Mg[N(SO_2CF_3)_2]_2$/acetonitrile electrolyte for use in Mg-ion cells // J. Electrochem. Soc. – 2012. – V.159. A2005-A9. DOI:10.1149/2.012301jes

30 Ma Z., Kar M., Xiao C., Forsyth M., D. R. MacFarlane. Electrochemical cycling of Mg in $Mg[TFSI]_2$/tetraglyme electrolytes // Electrochemical. Community. – 2017. – V.78 – P.29-32.

31 Ponrouch A., Monti D., Boschin A., Steen B., Johansson P., Palacín M. R. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. – 2015.– V.3 – P. 22-42.

32 Muldoon J., Bucur C.B., Gregory T. Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – P.11683–11720. https://doi.org/10.1021/cr500049y

33 Massé R.C., Uchaker E., Cao G. Beyond Li-ion: electrode materials for sodium- and magnesium-ion batteries // Sci. China Mater. – 2015. – V.58. – P.715–766. https://doi.org/10.1007/s40843-015-0084-8

34 Wang C., Huang Y., Lu Y. Reversible magnesium metal anode enabled by cooperative solvation/surface engineering in carbonate electrolytes // Nano-Micro Lett. – 2021. – V.13. P.195–216. https://doi.org/ 10.1007/s40820-021-00716-1

35 Shah R., Mittal V., Matsil El., Rosenkranz A. Magnesium-ion batteries for electric vehicles: Current trends and future perspectives // Advances in Mechanical Engineering. – 2021. – V. 13(3) – P. 1–9.

36 Bhide A., Hofmann J., Dürr A.K., Janek J., Adelhelm P. Electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries and their compatibility with $Na_{0.7}CoO_2$ // Phys. Chem. – 2014. – V.16 – P. 1987-1998.

37 Choi J., Kim P. J. A roadmap of battery separator development: Past and future // Current Opinion in Electrochemistry. – 2022. – V.31. - №100858 doi: 10.1016/j.coelec.2021.100858.

38 Pantoja W., Perez-Taborda J.A, Avila A. Tug-of-War in the Selection of Materials for Battery Technologies // Batteries. – 2022. – V. 8 – № 105. – P. 1-18 DOI**:** https://doi.org/10.3390/batteries8090105

39 Malachi I. O., Olawumi A. O., Afolabi S. O., Oladapo B. I. Looking Beyond Lithium for Breakthroughs in Magnesium-Ion Batteries as Sustainable

Solutions // Sustainability. – 2025. – V.17(9). – P.3782 https://doi.org/10.3390/su17093782

40 Kim K. H., Oh J., Jung C. H., Kim M., Gallant B. M., Hong S. H. A Novel Solid Solution Mn1-xVxP Anode with Tunable Alloying/Insertion Hybrid Electrochemical Reaction for High Performance Lithium Ion Batteries // Energy Storage Mater. – 2021. – V. 41 P. 310-320 doi: 10.1016/j.ensm.2021.06.011.

41 Kumar U., S. A. Shaligram S. Mitra Intercalation Anode Material for Lithium Ion Battery Based on Molybdenum Dioxide // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V.6, №16. – P. 14311–14319 https://doi.org/10.1021/am503605u

42 Lea T. S., Hoaa T. H., Truongb D. Q. Shape-controlled F-doped TiO_2 nanocrystals for Mg-ion batteries // Journal of Electroanalytical Chemistry. – V. 848. – 2019. – P.113293 https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113293

43 Ma Zh., MacFarlane D.R., Kar M. Mg Cathode Materials and Electrolytes for Rechargeable Mg Batteries: A Review // Batteries & Supercaps. – 2019. – V. 2. – I.2. – P. 115-127 https://doi.org/10.1002/batt.201800102

44 Davidson R., Verma A., Santos D., Hao F., Fincher C., Xiang S., Buskirk J., Xie K., Pharr M., Mukherjee P., Banerjee S. Formation of Magnesium Dendrites during Electrodeposition // ACS Energy Lett. – 2019. – V.4, №2. P.375–376 https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02470

45 Li D., Yuan Y., Liu J., Fichtner M., Pan F., A review on current anode materials for rechargeable Mg batteries // Journal of Magnesium and Alloys. – 2020. – V. 8. – P. 963–979 doi: 10.1016/j.jma.2020.09.017.

46 Nguyen D.-Th., Song S.-W. Magnesium stannide as a high-capacity anode for magnesium-ion batteries // Journal of Power Sources. – V. 368. – 2017. – P.11-17 DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.09.054

47 Zhu M., Yue S. Y., Tang K., Safarian J. New insights into silicon purification by alloying-leaching refining: A comparative study of Mg-Si, Ca-Si, and Ca-Mg-Si systems // ACS Sustain Chem Eng. – 2020. – V.8. – P. 15953-5966 doi: 10.1021/acssuschemeng.0c05564.

48 Yan H.L., Du Y., Zhou L.C., Xu H.H., Zhang L.J., Liu S.H. Reassessment of the Mg–Ge binary system using CALPHAD supported by first-principles calculation // Int. J. Mater. Res. – 2010. V.101. №12. – P.1489–1496 DOI:10.3139/146.110436

49 Malyi O.I., Tan T.L., Manzhos S., In search of high performance anode materials for Mg batteries: Computational studies of Mg in Ge, Si, and Sn J // Power Sources. – 2013. – V. 233. – P. 341–345 https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.114

50 Singh N., Arthur T. S., Ling Ch., Matsui M., Mizuno F. A high energy-density tin anode for rechargeable magnesium-ion batteries // Chem. Commun. – 2013. – V.49. – P.149-151 DOI: 10.1039/c2cc34673g

51 Asl H. Y., Fu J., Kumar H., Welborn S. S., Shenoy V. B., Detsi E. In Situ Dealloying of Bulk Mg_2Sn in Mg-Ion Half Cell as an Effective Route to

Nanostructured Sn for High Performance Mg-Ion Battery Anodes // Chemistry of Materials. - 2018. – V. 30. – P. 1815-1824 doi: 10.1021/acs.chemmater.7b04124.

52 Parent L. Cheng R. Y., Sushko P. V, Shao Y., Liu J., Wang Ch.-M., Browning N. D. Realizing the Full Potential of Insertion Anodes for Mg-Ion Batteries Through the Nanostructuring of Sn // Nano Lett. – 2015. – V.15. – I.2. – P. 1177–1182 DOI: 10.1021/nl5042534

53 Periyapperuma K., Tran T. T, Purcell M.I., Obrovac M.N. The Reversible Magnesiation of Pb // Electrochimica Acta. – 2015. – V.165. – P. 162–165 http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.006

54 Arthur T. S., Singh N., Matsui M. Electrodeposited Bi, Sb and Bi1-xSbx alloys as anodes for Mg-ion batteries // Electrochemistry Communications. – 2012. – V.16. – P. 103–106 doi:10.1016/j.elecom.2011.12.01

55 Abildina A., Jumanova R., Rakhymbay G., Beiseyeva A., Argimbayeva A. Powder bismuth-based anode material for magnesium-ion batteries and its properties // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2021. – V.3. – P. 32–39 doi: 10.15328/cb1221.

56 Shao Y., Gu M., Li X., Nie Z., Zuo P., Li G., Liu T., Xiao J., Cheng Y., Wang Ch., Zhang J.-G., Liu J. Highly Reversible Mg Insertion in Nanostructured Bi for Mg Ion Batteries // Nano Lett. – 2014. – V.14. – P.255−260 dx.doi.org/10.1021/nl403874y

57 Liu Z., Lee J., Xiang G., Glassa H. F. J., Keyzera E. N., Duttonb S. E., Grey C. P. Insights into the Electrochemical Performances of Bi Anodes for Mg Ion Batteries Using ^{25}Mg Solid State NMR Spectroscopy // Chem. Commun. – 2016. – V.00. – P.1-4 DOI: 10.1039/x0xx00000x

58 Dahn J. R. Phase Diagram of LixC6 // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 1991. – V.44. – P.9170−9177 doi: 10.1103/PhysRevB.44.9170.

59 Novak P., Imhof R., Haas O. Magnesium Insertion Electrodes for Rechargeable Nonaqueous Batteries - A Competitive Alternative to Lithium? // Electrochim. Acta. – 1999. – V.45. – P.351−367.

60 Kim D.-M., Jung S. Ch., Ha S., Kim Y., Park Y.,Ryu Ji H., Han Y.-K.,Lee K. T. Cointercalation of Mg^{2+} Ions into Graphite for Magnesium-Ion Batteries // Chem. Mater. – 2018. – V.30. – P. 3199−3203 DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00288

61 Lim H.D., Kim D.H., Park S., Lee M.E, Jin H.J., Yu S., Oh S.H., Yun Y.S., Magnesiophilic Graphitic Carbon Nanosubstrate for Highly Efficient and Fast-Rechargeable Mg Metal Batteries // Acs Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – V.11 (42). – P. 38754–38761 https://doi.org/10.1021/acsami.9b13447

62 Chen C., Wang J., Zhao Q., Wang Y., Chen J. Layered $Na_2Ti_3O_7$/$MgNaTi_3O_7$/$Mg_{0.5}NaTi_3O_7$ Nanoribbons as High-Performance Anode of Rechargeable Mg-Ion Batteries // ACS Energy Lett. – 2016. – P.1165–1172 https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00515

63 Wu N., Lyu Y.-C., Xiao R.-J., Yu X., Yin Y.-X., Yang X.-Q., Li H., Gu L., GuoY.-G. Improving the Electrochemical Performance of the

$Li_4Ti_5O_{12}$ Electrode in a Rechargeable Magnesium Battery by Lithium–Magnesium Co-Intercalation // NPG Asia Mater. – 2014. – V.6 (8). – P.5757-61 e120 https://doi.org/10.1038/am.2014.61

64 Wu N., Yang Z.-Z., Yao H.-R., Yin Y.-X, Gu. L., Guo Y.-G. A highly reversible, low-strain Mg-ion insertion anode material for rechargeable Mg-ion batteries // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V.54(19). – P.5757–5761 https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.143

65 Zeng J., Yang Y., Li C., Li J.Q., Huang J.X., Wang J., Zhao J.B., Li_3VO_4: an insertion anode material for magnesium ion batteries with high specific capacity // Electrochim. Acta. – 2017. – V. 247. – P.265–270 Doi:10.1039/c6cc04236h

66 Zhao Q., Zhao K., Han G.-F., Huang M., Wang R., Wang Zh., Zhou W., Ma Y., Liu J., Wang Zh., Xu Ch., Huang G., Wang J., Pan F., Baek J.-B. High-capacity, fast-charging and long-life magnesium/black phosphorous composite negative electrode for non-aqueous magnesium battery // Nature Communications. – 2024. – V.15. – P.8680 https://doi.org/10.1038/s41467-024-52949-4

67 Shakeel N., Piwo´nski I., Iqbal P., Kisielewska A. Green Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles: Physicochemical Characterization and Applications: A Review // Int. J. Mol. Sci. - 2025. - V.26. - P. 5454 https://doi.org/10.3390/ijms26125454

68 Guo S., Yi J., Sun Y., Zhou H. Recent advances in titanium-based electrode materials for stationary sodium-ion batteries // Energy Environ. Sci. – 2016.– Vol. 9 – P. 2978–3006.

69 Zeng Y., Motola M. Rediscovering selectively etched single-walled TiO_2 nanotubes: a review to reignite interest // Chemical Engineering Journal Advances. – 2025. - V. 22. - P.100752

70 Munonde T. S., Raphulu M.C. Review on titanium dioxide nanostructured electrode materials for high-performance lithium batteries // Journal of Energy Storage. - 2024. - V. 78. - P. 110064

71 Eddy D. R., Permana M. D., Sakti L. K., Hidayat G. A. S., Takei T., Kumada N., Rahayu I. Heterophase Polymorph of TiO_2 (Anatase, Rutile, Brookite, TiO_2 (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity // Nanomaterials. - 2023. - V.13. - P. 704. https://doi.org/10.3390/nano13040704

72 Akimoto J.,Gotoh Y., Oosawa Y., Nonose N., Kumagai T., Aoki K., Takei H. Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type $Li_{0.5}TiO_2$, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO_2(R) // J.Solid State Chem. – 1994. – V. 113. – P. 27–36.

73 S. Das, K. Ch. Bhowmik, Md. A. Rahman, Sh. Barua Anatase TiO_2 as Anode of Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review on Sustainable Synthesis and Electrochemical Properties // Adv. Energy Sustainability Res. - 2025. - P.2500190 DOI: 10.1002/aesr.202500190

74 Liu Y., Yang Y. Recent Progress of TiO_2-Based Anodes for Li Ion Batteries // Journal of Nanomaterials. – 2016. - V.4. - P.1-15 DOI:10.1155/2016/8123652

75 Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications // Angew. Chem. Int. Ed. - 2011. - V.50. - P.2904–2939 DOI: 10.1002/anie.201001374

76 Wang Y., Feng T., Li X., Li L. Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A Review // Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis. - 2022. - V. 5. - P. 100033

77 Aravindan V., Lee Y. S., Yazami R., Madhavi S. TiO_2 polymorphs in 'rocking-chair' Li-ion batteries // Mater. Today. - 2015. - V.18. - P. 345–351.doi: 10.1016/j.mattod.2015.02.015.

78 Si J., Duan R., Zhang M., Liu X. Recent Progress Regarding Materials and Structures of Triboelectric Nanogenerators for AR and VR // J. Nanomater. - 2016. - P.1–15 doi: 10.3390/nano12081385.

79 Zhang Y., Tang Y., Li W., Chen X. Nanostructured TiO_2-Based Anode Materials for High-Performance Rechargeable Lithium-Ion Batteries // ChemNanoMat.- 2016. - V.2. - P. 764–775 https://doi.org/10.1002/cnma.201600093

80 Liao J.-Y., Luna B. D., Manthiram A. TiO_2-B nanowire arrays coated with layered MoS_2 nanosheets for lithium and sodium storage // J. Mater. Chem. – 2016. – V.4. – P. 801–806.

81 Giannuzzi R., Manca M., Marco L. D., Belviso M.R., Cannavale A., Sibillano T., Giannini C., Cozzoli P.D., Gigli G. Ultrathin TiO_2(B) nanorods with superior lithium-ion storage performance // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2014. – V.6. – P. 1933–1943 doi: 10.1021/am4049833.

82 Kang M., Ruan Y., Lu Y., Luo L., Huang J., Zhang J.-M., Hong Z. An interlayer defect promoting the doping of the phosphate group into TiO_2 (B) nanowires with unusual structure properties towards ultra-fast and ultra-stable sodium storage // J. Mater. Chem. – 2019. – V.7. – P. 16937–16946 doi: 10.1039/c9ta05299b.

83 Zhang W., Zhang Y., Yu L., Wu N.-L., Huang H., Wei M. TiO_2-B nanowires via topological conversion with enhanced lithium-ion intercalation properties // J. Mater. Chem. - 2019. – V.7. – P. 3842–3847.

84 Xu X., Chen B., Hu J., Sun B., Liang X., Li N., Yang S.A., Zhang H., Huang W., Yu T. Heterostructured TiO_2 spheres with tunable interiors and shells toward improved packing density and pseudocapacitive sodium storage // Adv. Mater. – 2019. – V.31. - № 1904589. – P. 1-8 doi: 10.1002/adma.201904589.

85 Lin D., Li K., Wang Q., Lyu L., Li B., Zhou L. Rate-independent and ultra-stable low-temperature sodium storage in pseudocapacitive TiO_2 nanowires // J. Mater. Chem. - 2019. – V.7. – P. 19297–19304 doi: 10.1039/c9ta05039f.

86 Kitchamsetti N., Kalubarme R.S., Chikate P.R., Park C.J., Ma Y.R., Shirage P.M., R. Devan S. An investigation on the effectt of Li–ion cycling on the vertically aligned brookite TiO_2 nanostructure // Chemistry Select. - 2019. - V. 4. – P. 6620–6626 doi: 10.1002/slct.201900395.

87 Zukalova M., Kalb M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M. Pseudocapacitive lithium storage in TiO_2(B) // Chem. Mater. – 2005. – V.17. – P. 1248–1255 doi: 10.1021/cm048249t.

88 Ren H., Yu R., Wang J., Jin Q., Yang M., Mao D., Kisailus D., Zhao H., Wang, D. Multishelled TiO_2 Hollow Microspheres as Anodes with Superior Reversible Capacity for Lithium Ion Batteries // Nano Lett. – 2014. – V. 14. – P. 6679 doi: 10.1021/nl503378a.

89 Liu H., Li W., Shen D., D. Zhao, G. Wang. Graphitic Carbon Conformal Coating of Mesoporous TiO2 Hollow Spheres for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V.137. P. 13161 doi: 10.1021/jacs.5b08743.

90 Wang Y., Xue X., Liu P., Wang C., Yi X., Hu Y., Ma L., Zhu G., Chen R., Chen T., Ma J., Liu J., Jin Zh. Atomic Substitution Enabled Synthesis of Vacancy-Rich Two-Dimensional Black TiO_2−x Nanoflakes for High-Performance Rechargeable Magnesium Batteries // ACS Nano. – 2018. – V.12. P. 12492−12502 https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06917

91 P. Li, L. Qin, B. Chen, Sh. Zhang, Y. Zhu, B. Wang, X. Zhu The role of fluoride and phosphate anions in the formation of anodic titanium dioxide nanotubes // Electrochemistry Communications. – 2024. – V. 158. - P. 107641doi: 10.1016/j.elecom.2023.107641.

92 Koketsu T., Ma J., Morgan B.J., Body M., Legein Ch., Dachraoui W., Giannini M., Demortière A., Salanne M., Dardoize F., Groult H., Borkiewicz O. J., Chapman K. W., Strasser P., Dambournet D. Reversible magnesium and aluminium ions insertion in cation-deficient anatase TiO_2 // Nature Materials. – 2017. -v. 16. – P.1142–1148 doi: 10.1038/NMAT4976

93 Sandhu Z. A., Raza M. A., Awwad N. S., Ibrahium H. A., Farwa U., Ashraf S., Dildar A. Metal-organic frameworks for next-generation energy storage devices; a systematic review // Materials Advances. – 2024. – V.5. – P. 30–50 doi: 10.1039/d3ma00822c.

94 Xue Ch., Zhang Y., Nie Zh., Du Ch., Zhang J., Zhang High pseudocapacitive lithium-storage behaviors of amorphous titanium oxides with titanium vacancies and open channels // Electrochimica Acta, - 2023, - V. 444, - P. 142021doi: 10.1016/j.electacta.2023.142021

95 A.Celeste, M. Agostini, A. De Bonis, S. Brutti Insight the lithiation process of Micro and Nanoparticles TiO_2-Anatase based electrodes // Electrochimica Acta. – 2025 – V. 535. – P.146618

96 Ngoy K. R., Lukong V. T., Yoro K.O., Makambo J. B.,.Chukwuati N. Ch, Ibegbulam Ch., Eterigho-Ikelegbe O., Ukoba K., Jen T.-Ch. Lithium-ion batteries and the future of sustainable energy: A comprehensive review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2025. – V. 223. – P. 115971doi: 10.1016/j.rser.2025.115971.

97 Fang X. Review of analytical studies on TiO_2 nanoparticles and particle aggregation, coagulation, flocculation, sedimentation, stabilization // Chemosphere. - 2018. – V.212. – P. 662-677. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.108

98 Nassar K. I., Teixeira S. S., Graça M. P. F. Sol–Gel-Synthesized Metal Oxide Nanostructures: Advancements and Prospects for Spintronic Applications—A Comprehensive Review // Gels. – 2025. – V.11. – P.657 https://doi.org/10.3390/gels11080657

99 Chang Ch., Rad S., Gan L., Li Z., Dai J., Shahab A. Review of the sol–gel method in preparing nano TiO_2 for advanced oxidation process // Nanotechnology Reviews. – 2023. – V.12. – P. 20230150

100 Sadek O., Touhtouh S., Rkhis M., Anoua R., Jouad M. E., Belhora F., Hajjaji A. Synthesis by sol-gel method and characterization of nano-TiO_2 powders // Materials Today: Proceedings. – 2022. – V. 66. – P. 456–458 doi: 10.1016/j.matpr.2022.06.385.

101 Alagarsamy G. , Sruthi K. , Selvakumar R., Sivasubramanian R. Electrochemical deposition of hydrothermally pretreated TiO_2 on aluminium substrate through the formation of peroxotitanium complex and their application towards visible light assisted photocurrent generation // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – V. 316. – P. 129064 https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129064

102 Su T.-S., Wei T.-Ch. Co-Electrodeposition of Sn-Doped TiO_2 Electron-Transporting Layer for Perovskite Solar Cells // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. – 2020. – V. 217. – P. 1900491 DOI:10.1002/pssa.201900491

103 Ismael M. H., Mohammed H. S., El Hussaini O. M., El-Shahat M. F. Electrosynthesis of titanium dioxide from sulfate leach liquors using solvent extraction/electrochemical deposition process // Separation Science and Technology. – 2022. – V. 57. – P. 238-25

104 Lin Y.-Ch., Lee L.-R., Liu Y.-Ch., Gautam B., Ho J.-H., Tsai T.-H., Lin Ji, Zheng Y.-H., Chen J.-T. Advancing Nanopore Technology: Anodic Aluminum Oxide Membranes with Anisotropic Pores through Controlled Stretching for Applications in Nanopatterning // ACS Appl. Nano Mater. – 2024. - V.7. – P.14707–14718 https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02257

105 Wang Z., Chen K., Xue D. Crystallization of amorphous anodized TiO_2 nanotube arrays // RSC Adv. – 2024. – V.14. – P. 8195–8203 doi: 10.1039/d4ra00852a.

106 Steiner D., Auer A., Portenkirchner E., Kunze-Liebhäuser J. The role of surface films during lithiation of amorphous and anatase TiO_2 nanotubes // Journal of Electroanalytical Chemistry. – V. 812. – 2018. – P. 166-173 doi: 10.1016/j.jelechem.2017.11.035.

107 Hernández-Alonso M. D., García-Rodríguez S., Suárez S., Portela R., Sánchez B., Coronado J. M. Highly selective one-dimensional TiO2-based

nanostructures for air treatment applications // Applied Catalysis B: Environmental. - 2011. – V.110. – P. 251-259doi: 10.1016/j.apcatb.2011.09.009.

108 Zhong D., Zheng M. Synthesis of uniformly ordered singlecrystalline TiO_2 nanorods on flexible Ti substrate Mater. Res. Express. – 2023. – V.10. – P. 085004 DOI:10.1088/2053-1591/acedf0

109 Nassar M. Y, Taha M. M., Tolba S., Masoud E. M., Adam M. S. S., Khalil A. Efficient One-Pot Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Nanostructures for Reactive Black 5 Dye Removal: Experimental and Theoretical Insights // Processes. - 2024. – V.12. – P. 2786 doi: 10.3390/pr12122786.

110Pu H., Tian C., Zhang H. In situ hydrothermal synthesis of visible light active sulfur doped TiO2 from industrial $TiOSO_4$ solution // Scientific Reports. – 2024. – V.14. – P. 31258. doi: 10.1038/s41598-024-82640-z.

111 Sassi S., Bouich A., Bessais B., Khezami L., Soucase B. M., Hajjaji A. Comparative Analysis of Anodized TiO_2 Nanotubes and Hydrothermally Synthesized TiO_2 Nanotubes: Morphological, Structural, and Photoelectrochemical Properties // Materials. – 2024. – V.17. – P. 5182 doi: 10.3390/ma17215182.

112 Haryati T., Diana A. N., Sofiyah O., Nelumbium T., Andarini P., Sulistiyo N. Y. A., Suwardiyanto S. One-Step Hydrothermal Synthesis of TiO_2 Nanotubes and Photodegradation Activity towards // Diazinon. – 2023. – V. 18. – P. 713–723 doi: 10.9767/bcrec.20056.

113 Sheehan S. W., Noh H., Brudvig G. W., Cao H., and Schmuttenmaer Ch. A. Plasmonic enhancement of dye-sensitized solar cells using core-shell-shell nanostructures // The Journal of Physical Chemistry C. - 2013. – V.117. – P.927-934 doi: 10.1021/jp311881k.

114 Chen F. J., Cao Y. L., Jia D. Z. A room-temperature solid-state route for the synthesis of graphene oxide-metal sulfide composites with excellent photocatalytic activity // CrystEngComm. – 2013. – V.15. P. 4747–4754 doi: 10.1039/c3ce40079d.

115 Cao Y., Jia D., Hu P., Wang R. One-step room-temperature solid-phase synthesis of $ZnFe_2O_4$ nanomaterials and its excellent gas-sensing property // Ceram. Int. – 2013. – V. 39. – P. 2989–2994.

116Huang Q., Hu T., Zhao C., Jin B., Peng R. New approach to synthesis Zinc(II)-(8-hydroxyquinoline) complex and its luminescent property // Opt Mater (Amst). – 2022. – V.134. – 113163 doi: 10.1016/j.optmat.2022.113163.

117 Sopha H., Ghigo C., Ng S., Alijani M., Hromadko L., Michalicka J., Djenizian T., Macak J.M. TiO_2 nanotube layers decorated by titania nanoparticles as anodes for Li-ion microbatteries // Mater. Chem. Phys. – 2022. – V.276. – P. 125337. doi:10.1016/j.matchemphys.2021.

118 Djenizian T., Hanzu I., Knauth P. Nanostructured negative electrodes based on titania for Liion microbatteries // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – P. 9925. doi:10.1039/c0jm04205f.

119 Zhang M., Li H., Wang Ch. Multifunctional TiO_2 Nanotube-Matrix Composites with Enhanced Photocatalysis and Lithium-Ion Storage Performances // Materials (Basel). – 2023. – V. 16. – P. 2716 doi: 10.3390/ma16072716.

120Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes // Chem. Rev. – 2014. – V.114. – P. 9385–9454 doi:10.1021/cr500061m.

121 Siebert A., Dou X., Garcia-Diez R., Buchholz D., Félix R., Handick E., Wilks R.G., Passerini S., Bär M. Solid Electrolyte Interphase Formation on Anatase TiO_2 Nanoparticle Based Electrodes for Sodium-Ion Batteries // ACS Appl. Energy Mater. – 2024. – V.7. – P. 125–132 doi: 10.1021/acsaem.3c02304.

122 Gao Y., Du X., Hou Z., Shen X., Mai Y.-W., Tarascon J.-M., Zhang B. Unraveling the mechanical origin of stable solid electrolyte interphase // Joule. – 2021. – V. 5. – P.1860–1872 doi:10.1016/j.joule.2021.05.015

123 Pokharel J., Cresce A., Pant B., Yang M.Y., Gurung A., He W., Baniya A., Lamsal B.S., Yang Z., Gent S., Xian X., Cao Y., Goddard W.A., Xu K., Zhou Y. Manipulating the diffusion energy barrier at the lithium metal electrolyte interface for dendrite-free long-life batteries // Nat. Commun. – 2024. – V.15. – P.3085 doi:10.1038/s41467-024-47521-z.

124 An S.J., Li J., Daniel C., Mohanty D., Nagpure S., Wood D.L. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling // Carbon N. Y. – 2016. – V.105. – P.52–76. doi:10.1016/j.carbon.2016.04.008.

125 Peled E., Menkin S. Review—SEI: Past, Present and Future // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V.164. – A1703–A1719 doi:10.1149/2.1441707jes.

126 Salian G.D., Lebouin C., Demoulin A., Lepihin M.S., S. Maria, Galeyeva A.K., Kurbatov A.P., Djenizian T. Electrodeposition of polymer electrolyte in nanostructured electrodes for enhanced electrochemical performance of thin-film Li-ion microbatteries // J. Power Sources. – 2017. – V.340. – P. 242–246. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.078.

127 Chen Z., Danilov D.L., Eichel R., Notten P.H.L. Porous Electrode Modeling and its Applications to Li-Ion Batteries // Adv. Energy Mater. – 2022. – V.12. - 2201506. doi:10.1002/aenm.202201506.

128 Hertwig M. K. Modelling of current and potential distributions in louvered and extended metal electrodes // Electrochim. Acta. – 1995. – V.40. – P. 387–391. doi:10.1016/0013- 4686(94)00286-A

129 Taheri P., Mansouri A., Yazdanpour M., Bahrami M. Theoretical Analysis of Potential and Current Distributions in Planar Electrodes of Lithium-ion Batteries // Electrochim. Acta. – 2014. – V.133. – P. 197–208. doi:10.1016/j.electacta.2014.04.040.

130 Jumanova R., Rakhymbay G., Abildina A., Avchukir K., Bakhytzhan Y., Vacandio F., Argimbayeva A. Nanostructured TiO_2 as anode material for magnesium-ion batteries // J. Solid State Electrochem. – 2023. – V.27. – P. 223–233. doi:10.1007/s10008-022-05307-7

131 Zhuang Y., Li P., Qin L., Zhang Sh., Chen B., Zhu Y., Wang B., Zhu X. Real Role of Fluoride Ions in the Growth of Anodic TiO_2 Nanotubes // The Journal of Physical Chemistry C. – 2024. – V. 128. – P. 5741–5748 https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c00353

132 Szaniawska-Białas E., Brudzisz A., Nasir A., Wierzbicka E. Recent Advances in Preparation, Modification, and Application of Free-Standing and Flow-Through Anodic TiO_2 Nanotube Membranes // Molecules. – 2024. – V. 29. – P. 5638. https://doi.org/10.3390/molecules29235638

133 Plylahan N., Letiche M., Samy Barr M.K. High energy and power density TiO_2 nanotube electrodes for single and complete lithium-ion batteries // J Power Sources. – 2015. – V.273. – P. 1182–1188. https://doi. org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.152

134 Patil J.V., Mali S.S., Shaikh J.S. Electrochemically anodized ultralong TiO_2 nanotubes for supercapacitors // J. Electron Mater. – 2019. – V.48. – P. 873–878. https://doi.org/10.1007/s11664-018-6797-1

135 Macak J.M., Tsuchiya H., Ghicov A. TiO_2 nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications // Curr Opin Solid State Mater Sci. – 2007. – V.11. – P. 3–18 doi: 10.1016/j.cossms.2007.08.004.

136 Li L., Qin X., Wang G., Qi L., Du G., Hu Zh. Synthesis of anatase TiO_2 nanowires by modifying TiO_2 nanoparticles using the microwave heating method // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 8006–8012. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.04.073.

137 Zhang Q., Ma L., Shao M., Huang J., Ding M., Deng X., Wei X., Xu X. Anodic Oxidation Synthesis of One-Dimensional TiO_2 Nanostructures for Photocatalytic and Field Emission Properties // Journal of Nanomaterials. – 2014. – Vol. 7-8. – P. 1-14. doi: 10.1155/2014/831752

138 Zhang Y.X., Li G.H., Jin Y.X., Zhang Y., Zhang J., Zhang L.D. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO_2 nanowires // Chemical Physics Letters. – 2002. – Vol. 365. – P. 300–304 doi: 10.1016/S0009-2614(02)01499-9

139 H. Lu, J. Zhao, Li L., J. Zheng, L. Zhang, L. Gong, Wanga Zh., Zhu Zh. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 508. – P. 258–264 doi: 10.1016/j.cplett.2011.04.044.

140 Ren Y., Hardwick J., Bruce P.G., Lithium Intercalation into Mesoporous Anatase with an Ordered 3D Pore Structure // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49. – P. 2570–2574 doi: 10.1002/anie.200907099.

141 Wang Y., Cao Y., Li Y., Jia D., Xie J. Directed synthesis of TiO_2 nanorods and their photocatalytic activity // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 40. – P. 11735–11742 doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.187

142 Ellis BL, Knauth P, Djenizian T. Three-dimensional selfsupported metal oxides for advanced energy storage // Adv Mater. – 2014. – Vol. 26. – P. 3368–3397 doi: 10.1002/adma.201306126.

143 Macak J.M., Tsuchiya H., Schmuki P. High-aspect-ratio TiO_2 nanotubes by anodization of titanium // Angew Chemie - Int Ed. – 2005. – Vol. 44. – P.2100–2102. doi: 10.1002/anie.200462459

144 Hua X, Liu Z, Bruce PG, Grey CP (2015) The morphology of TiO_2 (B) nanoparticles. J Am Chem Soc 137:13612–13623. https://doi.org/10.1021/jacs.5b08434

145 A. Auer и J. Kunze-Liebhäuser Recent progress in understanding ion storage in self-organized anodic TiO_2 nanotubes // Small Methods. – 2019. – V. 3. - 1800385 doi: 10.1002/smtd.201800385.

146 Xue J, Wang Z, Hu W et al The surface wettability of TiO_2 nanotube arrays: which is more important—morphology or chemical composition? // J. Porous Mater. – 2019. – V.26. – P. 91–98 https://doi.org/ 10.1007/s10934-018-0616

147 Wang J.F., Zhang J.J., He D.N. Flower-like TiO_2-B particles wrapped by graphene with different contents as an anode material for lithium-ion batteries // Nano Struct Nano Objects. – 2018. – V.15. – P. 216–223 https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.008

148 Abildina A, Avchukir Kh., Jumanova R. Preparation and electrochemical characterization of TiO_2 as an anode material for magnesium-ion batteries // Bull Karaganda Univ Chem Ser. – 2021. – V. 104. – P. 104–116. https://doi.org/10.31489/2021CH4/104-116

149 Avchukir K., Burkitbayeva B.D., Argimbayeva A.M. The kinetics of indium electroreduction from chloride solutions // Russ J. Electrochem 2018. V. 54. – P. 1096–1103 https://doi.org/10.1134/S1023193518120042

150 Li Y., Zuo P., Li R., et al Formation of an artificial Mg^{2+}-permeable interphase on Mg anodes compatible with ether and carbonate electrolytes. ACS Appl Mater Interfaces. – 2021. – V.13. – P.24565-24574 doi: 10.1021/acsami.0c22520

151 Brezesinski T., Wang J., Polleux J., et al Templated nanocrystalbased porous TiO_2 flms for next-generation electrochemical capacitors // J. Am Chem Soc. – 2009. – V.131. – P. 1802–1809. https://doi.org/10.1021/ja8057309

152 Chao D., Zhu C., Yang P. et al Array of nanosheets render ultrafast and high-capacity Na-ion storage by tunable pseudocapacitance // Nat Commun. – 2016. – V. 7. – P.12122 doi: 10.1038/ncomms12122.

150 Chao D., Liang P., Chen Z. et al Pseudocapacitive Na-ion storage boosts high rate and areal capacity of self-branched 2D layered metal chalcogenide nanoarrays // ACS Nano. – 2016. – V.10. – P. 10211– 10219 https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05566

154 Hu Z., Wang L., Zhang K., et al MoS_2 nanofowers with expanded interlayers as high-performance anodes for sodium-ion batteries // Angew Chemie - Int Ed. – 2014. – V.53. – P. 12794–12798. https://doi. org/10.1002/anie.201407898

155 Bard A. J., Faulkner L. R., Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc., 2001, New York, 2nd Edition, ISBN: 978–0–471–04372–0

156 Hao Zh., Chen Q., Dai W., Ren Y., Zhou Y., Yang J., Xie S., Shen Y., Wu J., Chen W., Xu G. Q. Oxygen-Deficient Blue TiO_2 for Ultrastable and Fast Lithium Storage // Adv. Energy Mater. – 2020. – V.10. – 1903107 DOI: 10.1002/aenm.201903107

157 Xue X, Song X, Yan W et al Cooperative cationic and anionic redox reactions in ultrathin polyvalent metal selenide nanoribbons for high-performance electrochemical magnesium ion storage // ACS Appl Mater Interfaces. – 2022. – V.14. – P.48734–48742. https:// doi.org/10.1021/acsami.2c14237

158 Avchukir K., Burkitbayeva B.D., Vacandio F. et al Influence of tetrabutylammonium chloride on the electrodeposition of indium from chloride solution on a glassy carbon electrode // J. Electroanal Chem. - 2019. – V.842. – P.176–183. https:// doi. org/ 10. 1016/j. jelec hem. 2019. 04. 078

159 Supiyeva Z., Avchukir K., Pavlenko V., et al The investigation of electroreduction of $AuCl^{-4}$ in the case of gold electrosorption using activated carbon // Mater Today Proc. – 2020. – V.25. – P.33–38. https://doi. org/10.1016/j.matpr.2019.11.013

160 Mansurov Z., Supiyeva Z., Avchukir K. et al Investigation of gold electrosorption onto gold and carbon electrodes using an electrochemical quartz crystal microbalance // Eurasian Chem J. - 2019. – V.21. – P. 283. https://doi.org/10.18321/ectj885

161 Muller GA, Cook JB, Kim HS et al () High performance pseudocapacitor based on 2D layered metal chalcogenide nanocrystals // Nano Lett. – 2015. – V.15. – P. 1911–1917. https:// doi. org/ 10. 1021/ nl504764m

162 Meng Y, Wang D, Wei Y et al () Competition between insertion of Li^+ and Mg^{2+}: an example of TiO_2-B nanowires for Mg recharge able batteries and Li^+/Mg^{2+} hybrid-ion batteries // J. Power Sources. - 2017. – V.346. – P.134–142. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.02.033

163 Wu N., Yang Y.J., Zhang Q.Y., et al A layered titanium-based transition metal oxide as stable anode material for magnesium-ion batteries // J. Mater Sci. – 2020. – V.55. – P.16674–16682 https:// doi. org/ 10. 1007/ s10853-020-05195-0

164 Fu Q., Azmi R., Sarapulova A. et al Electrochemical and structural investigations of different polymorphs of TiO_2 in mag nesium and hybrid lithium/magnesium batteries // Electrochim Acta. – 2018. – V. 277. – P. 20–29 https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.200

165 Liu F, Cao G, Ban J et al () Recent advances based on Mg anodes and their interfacial modulation in Mg batteries // J. Magnes Alloy. – 2022. – V.10. – P.2699–2716. https:// doi. org/ 10. 1016/j. jma. 2022.09.004

166 Deconinck J. The Current Distribution in Electrochemical Systems // Current Distributions and Electrode Shape Changes in Electrochemical Systems. - 1992. – P. 1–55. doi:10.1007/978-3-642-84716-5_1

167 Wu Z.-Q., Zhou T., Wang K., Zhang J.-R., Xia X.-H. Current distribution at electrode surfaces as simulated by finite element method // Electrochim. Acta. – 2010. – V.55. – P. 4870–4875. doi:10.1016/j.electacta.2010.03.079.

168 Attari V., Banerjee S., Arroyave R. On the kinetics of electrodeposition in a magnesium metal anode // Acta Mater. – 2024. – V.276. – P. 120089. doi:10.1016/j.actamat.2024.120089

169 Rakhymbay G., Avchukir K., Konysbay Y., Vacandio F., Jumanova R., Bakhytzhan Y., Abildina A., Argimbayeva A. Influence of LiCl on the kinetics of Mg^{2+} insertion into TiO_2 prepared by solid-state chemical reaction, J. Solid State Electrochem. 28 (2024) 2151–2162. doi:10.1007/s10008-023-05742-0

170 Dougassa Y.R., Jacquemin J., El Ouatani L., Tessier C., Anouti M. Viscosity and Carbon Dioxide Solubility for $LiPF_6$, LiTFSI, and LiFAP in Alkyl Carbonates: Lithium Salt Nature and Concentration Effect // J. Phys. Chem. B. – 2014. – V.118. – P. 3973–3980. doi:10.1021/jp500063c.

171 Teng F.-Z. Magnesium // Encyclopedia of Geochemistry. – 2017. – P. 1–3. doi:10.1007/978-3-319-39193-9_327-1.