**Джуманова Райгуль Жумахановнаның «8D07102 - Химиялық инженерия» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін «Магний-ионды батареялар үшін титан оксиді негізінде наноқұрылымды анодтық материалды алу» диссертациясына**

# АҢДАТПА

## 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.

**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.

**Тәжірибелік нәтижелерді ұсыну.**

Жұмыс нәтижелері бес халықаралық конференцияда баяндалды: «INESS - 2022» (Қазақстан, 2022 ж.), «Mediterranean Geosciences Union-2023» (Түркия, 2023 ж.), «Mediterranean Geosciences Union - 2024» (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.** Жұмыс нәтижелері бойынша:

Web of Science (Q3) және Scopus деректер базаларында (диссертация тақырыбы бойынша CiteScore 50%-дан төмен емес) индекстелетін рецензияланатын ғылыми журналдарда 2 мақала жарияланды; 1 мақала рецензиялау сатысында.

**Әрбір жарияланымды дайындаудағы докторанттың үлесін сипаттау:**

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. Докторанттың үлесі: нәтижелерді интерпретациялау, жекелеген бөлімшелерді жазу.

**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. Докторанттың үлесі: эксперименттер жүргізу, нәтижелерді интерпретациялау, мақаланы жазу және түзету.

**Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі**

Диссертация 122 бетте (қосымшаларды қоспағанда) ұсынылған және кіріспеден, 3 негізгі бөлімнен, қорытындыдан, 171 әдебиеттер тізімінен, 9 кестеден, 53 суреттен, 6 сызбадан тұрады.