АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по образовательной программе «8D07102 -Химическая инженерия» Джумановой Райгуль Жумахановны «Получение наноструктурированного анодного материала на основе оксида титана для магний-ионных батарей»

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена разработке и исследованию наноструктурированных анодных материалов на основе оксида титана (TiO_2) для магний-ионных батарей (МИБ) как перспективных систем накопления энергии. В рамках работы реализованы технологические подходы к формированию различных морфологий TiO_2 — нанотрубок, нановолокон и наностержней — с контролем параметров синтеза, влияющих на их фазовый состав и структурно-морфологические характеристики. Проведён комплексный анализ физико-химических свойств и электрохимического поведения полученных структур, включая оценку их ёмкостных характеристик, стабильности и кинетики процессов интеркаляции/деинтеркаляции Mg^{2+}-ионов.

С использованием платформы COMSOL Multiphysics выполнено двумерное численное моделирование процессов разряда магний-ионов на нанотрубчатом аноде TiO_2, учитывающее реальные геометрические и физические параметры системы. Моделирование позволило определить оптимальные геометрические соотношения нанотрубок, обеспечивающие равномерное распределение плотности тока, эффективный транспорт Mg^{2+}-ионов и повышение электрохимической эффективности анодного материала. В работе также предложен технологический алгоритм получения анодных материалов, представляющий собой универсальную схему, объединяющую все ключевые этапы — от выбора прекурсоров и синтеза до структурно-морфологической и электрохимической характеристики, моделирования и оптимизации. Полученные результаты формируют инженерную основу для проектирования анодов магний-ионных источников энергии нового поколения.

Актуальность темы исследования

Ограничения литий-ионных батарей (ЛИБ), связанные с вопросами безопасности, сокращающимися запасами лития в земной коре и его высокой стоимостью, стимулируют поиск новых решений в области накопления энергии. Магний-ионные батареи, в свою очередь, обладают рядом преимуществ: магний не образует дендритов (что повышает безопасность), имеет низкий потенциал окисления (–2,37 В), высокую объемную ёмкость (3833 мА·ч/см^3), экологически чист и широко распространён в природе.

Тем не менее, основным препятствием на пути развития МИБ остаётся отсутствие эффективных анодных материалов, способных к обратимой интеркаляции ионов магния. Дополнительные сложности создают коррозия металлического магния в водных электролитах и образование слоя твёрдого

электролита в неводных системах, что снижает стабильность ячеек. Кроме того, сильное электростатическое взаимодействие Mg^{2+} ионов с решёткой электродов приводит к медленной диффузии и снижению эффективности интеркаляционных процессов. Для решения этих проблем необходима разработка новых стратегий синтеза анодных материалов, способных эффективно и обратимо интеркалировать ионы Mg^{2+}. Одним из перспективных направлений является использование анодов, не формирующих пассивных слоёв. Несмотря на успешное применение анодов на основе сплавов в ЛИБ, в системах МИБ они не обеспечивают необходимой эффективности из-за особенностей химических свойств магния.

В последние годы были изучены слоистые интеркаляционные материалы, такие как V_2O_5, VS_4, TiS_2, а также соединения $Li_4Ti_5O_{12}$ и $Na_2Ti_3O_7$. Однако их ёмкость и кинетика диффузии по отношению к ионам Mg^{2+} остаются ограниченными, что снижает их потенциал как анодных материалов. Основные требования к идеальному аноду — высокая ёмкость, быстрая ионная/электронная проводимость и высокая циклическая стабильность.

Среди всех возможных кандидатов оксид титана (TiO_2) наиболее полно отвечает этим требованиям. Он обладает структурой, благоприятной для интеркаляции ионов Mg^{2+}, Li^+ и Na^+, широко распространён, экологически безопасен и совместим с органическими электролитами [11].

В данной работе предлагается использование различных наноструктурированных морфологий оксида титана (нанотрубки, нановолокна, наностержни) анодного материала. Подобные структуры улучшают поверхностные и проводящие свойства материала, облегчая транспорт заряда:

• нанотрубки способствуют миграции ионов и повышают механическую стабильность;

• нановолокна обеспечивают непрерывную электронную проводимость, а их высокая пористость и развитая активная поверхность способствуют повышению эффективности электрохимических процессов.

• наностержни ускоряют диффузию Mg^{2+} за счёт направленных каналов и повышают циклическую стабильность материала.

Ранее подобные морфологии уже доказали свою эффективность в аналогичных системах: нанотрубки показали высокие результаты в литий-ионных аккумуляторах благодаря ускоренной диффузии Li^+ и структурной устойчивости [12], а нановолокна и наностержни в составе различных оксидов (MnO_2, V_2O_5 и др.) проявили хорошие электрохимические характеристики и стабильность [13, 14]. Эти данные подтверждают, что такие структуры являются универсальными и перспективными для интеркаляции многовалентных ионов.

Цель исследования

Создание новых наноструктурированных анодных материалов для магний-ионных батарей.

Задачи исследования

1. Получение различных наноструктурированных материалов на основе оксида титана и исследование их морфологических, структурных и элементных характеристик современными инструментальными методами.

2. Изучение электрохимических свойств синтезированных анодных материалов методами циклической вольтамперометрии и гальваностатическими методами с определением кинетических параметров процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов Mg^{2+}.

3. Определение зависимости процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов Mg^{2+} от различной структуры анодного материала и оценка их эффективности для применения в Mg-ионных системах.

4. Численное моделирование разряда ионов магния в нанотрубках TiO_2 с использованием программы COMSOL Multiphysics.

5. Разработка универсального технологического алгоритма получения и исследования анодных материалов для повышения эффективности магний-ионных батарей.

Объект исследования

Наноструктурированные анодные материалы на основе оксида титана (нанотрубки, нановолокна и наностержни) для магний-ионных батарей.

Предмет исследования

Электрохимические свойства наноструктурированных анодов на основе TiO_2, полученных различными методами, включая закономерности интеркаляции и деинтеркаляции ионов Mg^{2+} в процессе заряда/разряда и влияние морфологии и структуры материалов на эти процессы.

Методы исследования

Электрохимическое анодирование, гидротермальный и твёрдофазный методы; рентгенофазовый анализ, измерение угла смачивания, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS), сканирующая электронная микроскопия (SEM), циклическая вольтамперометрия и гальваностатическое заряд/разрядное тестирование.

Научная новизна

1. Впервые для магний-ионных батарей были исследованы различные наноструктурированные формы TiO_2 в качестве анодного материала, и определена возможность их применения. Показана зависимость между морфологией TiO_2 и процессами интеркаляции/деинтеркаляции Mg^{2+}.

2. Впервые с использованием программы COMSOL Multiphysics была построена численная модель процесса разряда ионов магния в нанотрубках TiO_2. Модель учитывает реальные геометрические характеристики, процессы массопереноса и кинетику электрохимических реакций, что позволило выявить ключевые факторы, ограничивающие эффективность анодного материала.

Теоретическая значимость работы

В диссертационной работе были исследованы процессы интеркаляции ионов магния (Mg^{2+}) в наноструктурированных материалах на основе оксида титана. Это имеет важное значение для теоретического обоснования систем МИБ. В работе проведено численное моделирование процессов массопереноса

и переноса заряда с учётом морфологии наноматериалов, их геометрических характеристик и кинетики реакций. Полученные результаты открывают возможности для научного понимания поведения многовалентных ионов в твёрдофазных структурах и позволяют обосновать выбор эффективных и стабильных фазовых и структурных форм TiO_2 в качестве анодного материала.

Практическая значимость работы

Рост мирового энергопотребления и усиление экологических вызовов требуют разработки эффективных, безопасных и экономически целесообразных систем накопления энергии. Магний-ионные батареи рассматриваются как экологически и экономически обоснованная альтернатива литий-ионным системам. В рамках данного исследования разработаны наноструктурированные анодные материалы на основе TiO_2, обеспечивающие стабильную и эффективную среду для интеркаляции Mg^{2+}. Контролируемая морфология, достигаемая различными методами синтеза, расширяет их область практического применения.

Разработанные материалы могут быть использованы в качестве основы для создания перезаряжаемых магниевых батарей. С учётом богатых природных запасов титана и магния в Казахстане, включая ресурсы Усть-Каменогорского титано-магниевого комбината, результаты работы открывают возможности для производства аккумуляторных компонентов на основе отечественного сырья, что будет способствовать снижению импортозависимости и развитию научно-промышленной кооперации в стране. Полученные материалы могут найти применение в медицине, электротранспорте и в системах хранения энергии от возобновляемых источников. Работа имеет практическое значение для укрепления научно-технического потенциала Казахстана и поддержки перехода к «зелёной» экономике.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Анатазофазные нанотрубки и нановолокна TiO_2 обеспечивают обратимую интеркаляцию ионов магния в диапазоне потенциалов 1,2–1,9 В, сопровождающуюся выраженными пиками зарядно-разрядных процессов, что подтверждает их электродную активность и делает их эффективными анодными материалами для магний-ионных аккумуляторов.

2. Наибольшая циклическая стабильность анодов TiO_2 достигается при нанотрубочной морфологии, характеризующейся удельной ёмкостью 0,40 мА·ч·г$^{-1}$ и полным сохранением разрядной ёмкости после 50 циклов, тогда как для нановолокон (13,21 мА·ч·г$^{-1}$) и наностержней (~380 мА·ч·г$^{-1}$) ёмкость снижается до 11,33% и 5,29% соответственно вследствие деградации активных зон и разрушения анатазной решётки.

3. При оптимизированных условиях осаждения магния (i_0 = 0,665 А/м^2, D_{Mg2+} = 1,13·10^{-9} м^2/с, E = –0,36, –0,3 В) достигается равномерное распределение тока, при котором глубокие нанотрубки (~850 нм) заполняются за ~80 мс, а короткие (450 нм) – за ~40 мс, что способствует сохранению активной поверхности электрода и увеличению удельной ёмкости.

Представление экспериментальных результатов

Результаты работы представлены в виде докладов на трех международных конференциях: «INESS – 2022» (Казахстан, 2022 г.), «Mediterranean Geosciences Union – 2023» (Турция, 2023 г.), «Mediterranean Geosciences Union – 2024» (Испания, 2024 г.).

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими проектами и государственными программами

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательского плана кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов Казахского национального университета имени аль-Фараби, а также в рамках проектов Центра методов физико-химических исследований и анализа.

Работа также была реализована в рамках следующих проектов государственного грантового финансирования:

1. ИРН AR09260383 «Разработка обратимого анода для магний-ионных батарей» (2020–2023 гг.) — участие в качестве научного сотрудника;
2. ИРН AP22686263 «Повышение диффузионных свойств анодного материала для магний-ионных батарей» (2024–2026 гг.) — участие в качестве руководителя проекта.

Публикации. По результатам работы опубликованы:

– 2 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах Web of Science (Q3) и Scopus (CiteScore не ниже 50% по тематике диссертации); 1 статья находится на стадии рецензирования.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации:

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. Вклад докторанта: интерпретация результатов, написание отдельных подразделов.

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. Вклад докторанта: проведение экспериментов, интерпретация результатов, написание и редактирование статьи.

Структура и объём диссертационной работы

Диссертация изложена на 122 страницах (без учёта приложений) и включает: введение, 3 основных раздела, заключение, список литературы из 171 источников, а также содержит 9 таблиц, 53 иллюстраций и 6 схем.