

Магний-ионды батареяға арналған ұнтақ висмут негізіндегі анодтық материал және оның қасиеттері

А.К. Абильдина^{1,2*}, Р.Ж. Джуманова¹,
Г.С. Рахымбай¹, А.Н. Бейсеева¹,
А.М. Аргимбаева¹

¹Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Геология және мұнай-газ институты, Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*E-mail: a.abildina@satbayev.university

Аталған жұмыста ұнтақ висмут негізіндегі интеркаляциялық анод материалы синтезделді. Сканерлеуші-электронды микроскопия көмегімен көміртек пасталы суспензияның субстрат бетінде біркелкі таралғаны анықталды. Ұнтақ висмут негізінде синтезделген электродқа 0,25 моль/л $Mg(N(SO_2CF_3)_2)$ /ацетонитрил ерітіндісінен Mg^{2+} иондарының электрхимиялық интеркаляциясы мен деинтеркаляциясының заңдылықтары зерттелді. Циклдік вольтамперометриямен бірге сканерлеуші-электронды микроскопия мен атомды-эмиссиялы спектроскопиялық талдау нәтижелері катод аймағында Mg_3Bi_2 интерметаллидтің түзілуімен байланысты тотықсыздану процестері, ал циклдің кері бағытында болжам бойынша магнийдің екі сатылы тотығуы жүретіні анықталды. Циклдік вольтамперограммалардан тура және кері бағыттағы шыңдарының потенциалдар айырымы арқылы магний иондарының интеркаляциялық материалға тотықсыздануының қайтымды емес екені анықталды. Электрод материалына интеркаляция және деинтеркаляция процестері үшін магний ионының диффузия коэффициенті Рендлс-Шевчик теңдеуін қолдана отырып есептелді. Олар сәйкесінше $3,12 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ және $1,85 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ тең болды. Рентген-фазалық анализ нәтижелері интерметаллид түзілуіне сәйкес келетін висмуттың кристалды торының кубты құрылымын көрсетті. 1С ток беру арқылы гальваностатикалық циклдеу кезінде синтезделген анод материалының сыйымдылығы $104 \text{ mA} \cdot \text{с} \cdot \text{г}^{-1}$ құрайтынын көрсетті. Бұл нәтижелер магний-ионды ток көздерін құрастыру үшін жақсы көрсеткіш деп есептеуге болады.

Түйін сөздер: магний; интеркаляция; висмут; циклдік вольтамперометрия; магний-ионды аккумулятор; анод.

Powder bismuth-based anode material for magnesium-ion batteries and its properties

A.K. Abildina^{1,2*}, R.Zh. Dzhumanova¹,
G.S. Rakhymbay¹, A.N. Beiseyeva¹,
A.M. Argimbayeva¹

¹Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Geology and Oil, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: a.abildina@satbayev.university

In this work an intercalation anode material synthesized on the base of the powdered bismuth is presented. The uniform distribution of carbon paste suspension over the substrate surface was found out by scanning-electron microscopy. The regularities of electrochemical intercalation and deintercalation of magnesium ions into the electrode created on the base of powdered bismuth in a solution of 0.25 mol/L $Mg(N(SO_2CF_3)_2)$ on the base of acetonitrile were studied. The cyclic voltammograms with the results of scanning electron microscopy and atomic emission analysis indicate that in the cathode area the reduction processes proceed with the formation of an intermetallic compound – Mg_3Bi_2 ; two peaks were observed at the reverse course which were conceivably corresponding to two-stage magnesium oxidation. According to cyclic voltammograms by the difference in the potential of peaks in the forward and reverse directions it was established that the processes of reduction and oxidation of magnesium ions into intercalation material were irreversible. The diffusion coefficients of intercalation and deintercalation into the electrode material were calculated using the Rendles-Shevchik equation; they were $3.12 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $1.85 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. X-ray diffraction (XRD) results demonstrated the cubic structure of the bismuth crystal lattice with altered parameters corresponding to intermetallic formation. At galvanostatic cycling of the synthesized anode material a capacity of up to $104 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ at current load 1C was achieved. Such results can be a good indicator for the development of magnesium-ion power sources.

Keywords: magnesium; intercalation; bismuth; cyclic voltammetry; magnesium-ion batteries; anode.

Анодный материал на основе порошкообразного висмута для магний-ионных батарей и его свойства

А.К. Абильдина^{1,2*}, Р.Ж. Джуманова¹,
Г.С. Рахымбай¹, А.Н. Бейсеева¹,
А.М. Аргимбаева¹

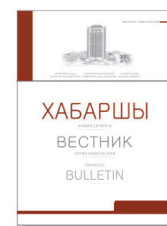
¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт геологии и нефтегазового дела, Satbayev University, Алматы, Казахстан

*E-mail: a.abildina@satbayev.university

В данной работе синтезирован интеркаляционный анодный материал на основе порошкообразного висмута. С помощью сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что углеродная пастообразная суспензия равномерно распределена по поверхности субстрата. Были изучены закономерности электрохимической интеркаляции и деинтеркаляции ионов магния в электрод, полученного на основе порошкообразного висмута в растворе 0,25 моль/л $Mg(N(SO_2CF_3)_2)$ на основе ацетонитрила. Циклические вольтамперограммы вкюпе с результатами сканирующей электронной микроскопии и атомно-эмиссионного анализа свидетельствуют о том, что в катодной области протекают процессы восстановления с образованием интерметаллида – Mg_3Bi_2 , а на обратном ходе наблюдаются два пика, соответствующие предположительно двухстадийному окислению магния. По циклическим вольтамперограммам через разность потенциалов пиков на прямом и обратном направлениях установлено, что процессы восстановления и окисления ионов магния в интеркаляционный материал являются необратимыми. Коэффициенты диффузии интеркаляции и деинтеркаляции в электродный материал были рассчитаны с использованием уравнения Рендлса-Шевчика, которые составили $3,12 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ и $1,85 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно. Результаты РФА показали кубическую структуру кристаллической решетки висмута с измененными параметрами, соответствующими образованию интерметаллида. При гальваностатическом циклировании синтезированного анодного материала была достигнута емкость до $104 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токовой нагрузке 1С. Полученные результаты могут служить хорошим показателем для разработки магний-ионных источников тока.

Ключевые слова: магний; интеркаляция; висмут; циклическая вольтамперометрия; магний-ионные батареи; анод.



Магний-ионды батареяға арналған ұнтақ висмут негізіндегі анодтық материал және оның қасиеттері

А.К. Абильдина^{1,2*}, Р.Ж. Джуманова¹, Г.С. Рахымбай¹, А.Н. Бейсеева¹,
А.М. Аргимбаева¹

¹Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, 71 әл-Фараби даңғылы, Алматы 050040, Қазақстан

²Геология және мұнай-газ институты, Satbayev University, 22a Сәтбаев көшесі, Алматы 050013, Қазақстан

*E-mail: a.abildina@satbayev.university

1. Кіріспе

Электрондық технологияның дамуы және сұраныстың тұрақты артуы арзан әрі қауіпсіз энергия түрлендіргіштерін зерттеуге және құрастыруға көбірек көңіл бөлуді талап етеді. Қазіргі қажеттіліктерді қанағаттандыратын барлық заманауи батарея жүйелерінің ішінде литий-ионды батареялар (ЛИБ) энергияны сақтаудың ең қолайлы жүйесі болып табылады. Алайда литий жер қыртысында сирек кездесетін элемент болып табылады. Сонымен қатар, литийге поляризация кезінде анодтың бетіне ине тәріздес дендрит түзу қасиеті тән, бұл ЛИБ-тің қауіпсіздік жағынан қызып кету, жарылыс сияқты бірнеше күрделі мәселелерді туындатады [1-4]. Сондықтан, осы қиындықтарды еңсеру үшін магний ток көздерін литийлі электрхимиялық жүйелерге балама ретінде ұсынылады. Магний, литий иондарымен салыстырғанда дендритсіз тотықсыздануына байланысты қауіпсіздігінің жоғары болуы, жер қыртысында кеңінен таралуы, төмен құны және жоғары сыйымдылығы ($3833 \text{ mA}\cdot\text{сaғ}\cdot\text{cm}^{-3}$) сияқты айтарлықтай артықшылықтарға ие [5-7]. Сондай-ақ, литий металына қарағанда, магнийдің екі валентті катионы екі есе жоғары көлемдік энергия тығыздығын қамтамасыз етеді. Осы артықшылықтарға қарамастан, магний бірқатар кемшіліктерге ие. Қарапайым электролиттерде металл магнийдің бетінде магнийдің ионының қайтымды тотықсыздануы мен тотығуына кедергі болатын пассивті қабат пайда болады, бұл магний-иондық батареяларының циклденуін қиындатады. Д. Аурбах және оның зерттеушілер тобы бұл мәселені Гриньяр реактивін қолдана отырып шешті [6]. Алайда, мұндай электролиттердің ауаға жоғары сезімталдық және анодтың коррозиялық белсенділігі сияқты бірқатар кемшіліктері

бар, бұл оның тұрақсыздығына әкелуі мүмкін. Қазіргі уақытта идеалды электролиттер жоқ, сондықтан көптеген ғалымдар металл күйіндегі анод материалын басқа да балама материалға ауыстыруына назар аударуда.

Магнийді кремний, көміртек, фосфор сияқты бейметалл элементтерге енгізу бойынша зерттеулер бар, бірақ бұл элементтердің аморфты құрылымына байланысты магний ионының интеркаляциясы кезінде кристалдық тор бұзылуы мүмкін, ал деинтеркаляция кезінде тор толығымен қайта қалпына келмейді. Төмен потенциалдар аймағында элементтер магниймен қайтымды әрекеттесетіні белгілі [8-12]. Атап айтқанда, Mg_3Bi_2 интерметалдін құрайтын висмут белгілі бір теориялық сыйымдылыққа ие болуы мүмкін. Оны магний-иондық батареялар үшін теріс электрод ретінде қолданылуын Т. Артур және оның тобы алғаш рет зерттеп [11], магний металымен қайтымды электрхимиялық интеркаляциялану/деинтеркаляциялану қабілетін және қарапайым электролиттермен үйлесімділігін анықтаған. Сонымен қатар, висмут оңай иілгіш металл, көптеген циклдан кейін құрылымы тұрақты болып қалады, ал бұл қасиеті оны анод материалы ретінде пайдалану кезінде сыйымдылықты сақтау үшін өте маңызды. Висмуттың басқа үміткерлермен салыстырғанда тағы бір артықшылығы – оның төмен диффузиялық кедергісі [8].

Осылайша, әдеби шолу мен анодтың ең қолайлы түрін таңдау бойынша жасалған зерттеулердің нәтижелеріне сүйене отырып [12], берілген жұмыста интеркаляциялық материал ретінде ұнтақ висмут таңдалды және оның негізінде дайындалған электрод материалына Mg^{2+} иондарының электрхимиялық интеркаляциясы мен деинтеркаляциясының заңдылықтары зерттелді.

Таңдалған висмут ұнтағының микродисперсті өлшемі, белсенді бетті ұлғайтып, магний ионының интеркаляциялық қабілетін жақсартуға мүмкіндік береді.

2. Тәжірибелік бөлім

2.1 Ұнтақ висмут негізінде интеркаляциялық анодты материалды жасау

Висмут негізіндегі анодты материалдар 11% поливинилиденфторидті (ПВДФ) N-метил 2-пирролидонда (НМП, 99,8%, Sigma-Aldrich) ерітіп, одан кейін 90% висмут ұнтағын (орташа мөлшері 74 мкм) және 3% техникалық көміртекті қосу арқылы дайындалды. Біртекті қоспаны алу үшін суспензия 8 сағат бойы араластырылды. Дайын суспензия мыс фольгасының бетіне Doctor Blade ракельжүзімен жағылды. НМП артық мөлшерін кетіру үшін материал пеште 60°C температурада шамамен 12 сағат кептірілді, диаметрі 10 мм электродты дискілерді кесіп алғаннан кейін, вакуум пешінде 24 сағат бойы 100°C температурада қайта кептіру жүргізілді. Белсенді массаны анықтау үшін электродтар өлшеніп, жоғарыда сипатталған жағдайларда қайтадан кептірілді. Электродтардың соңғы меншікті массасы 1,8-ден 2,1 мг/см²-ге дейін болды.

2.2 Жасалған интеркаляциялық анод материалды физика химиялық әдістермен зерттеу

Электролит пен электрхимиялық ұяшықты дайындау оттегі мен су мөлшері 1ppm-нен аспайтын аргонмен толтырылған қолғап боксында жүргізілді. Электролитті дайындау үшін бис(трифторметилсульфонил)магний имиді ($Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$, 99,5%, Solvionic) және ацетонитрил (АН) еріткіші CH_3CN (сусыз, 99,8%, Sigma Aldrich) қолданылды. Қолданар алдында $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$ тұзы вакуумда кептіріліп, бірнеше күн бойы молекулалық електе (0,4 нм) сусыздандырылды.

Барлық электрхимиялық сынақтар Swagelock үш электродты ұяшығында жүргізілді. Жұмысшы электрод

ретінде синтезделген висмут электроды, көмекші және салыстырмалы электрод ретінде магний металы (99,9%) қолданылды. Көмекші және салыстырмалы электродтардағы тотыққан магний қабатын кетіру үшін беті алдынала тазартылып, майсыздандырылды. Полипро-пилен материалдан жасалған сепаратор (Wattman FS 2190) $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2/AN$ сусыз электролитіне батырылды.

Циклдік вольтамперлік (ЦВ) өлшеулер және гальваностатикалық циклдеу Solartron Analytical XM MTS потенциостат/гальваностат көмегімен жүргізілді. ЦВ үшін 0,1-1,0 мВ/сек аралығында сканерлеу жылдамдығында және заряд/разряд цикленуі 0,1C, 1C, 10C ток мәндерінде жүргізілді.

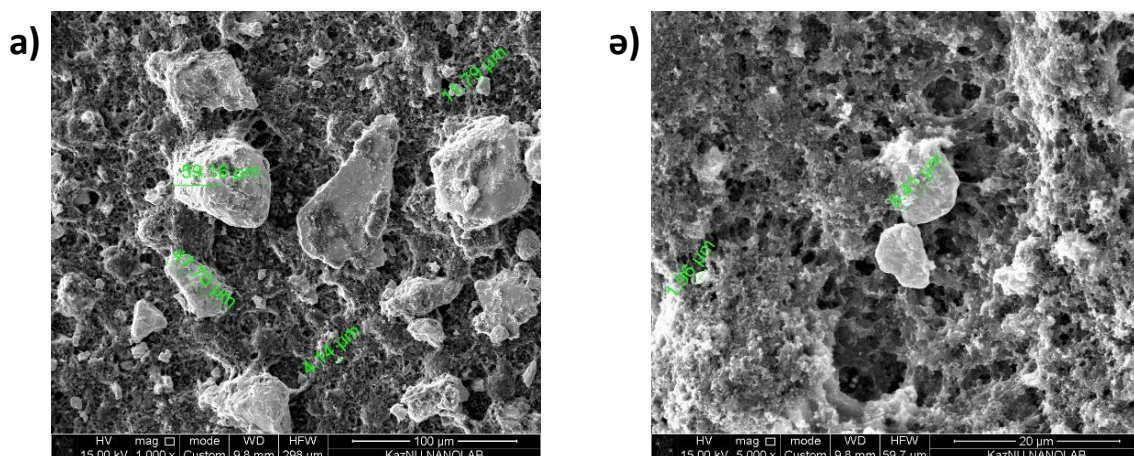
Электрхимиялық сынақтарға дейін және одан кейінгі висмут электродтарының морфологиясы Rigaku Miniflex 600ge (PCA) энергодисперсиялық рентген аппаратымен жабдықталған Quanta 200i 3D сканерлеуші-электронды микроскоптың (СЭМ) көмегімен зерттелді. Морфологиялық зерттеуге дейін электролит қалдықтарын кетіру үшін пайдаланылған электродтар ацетонмен жуылды.

Интеркаляцияланған және деинтеркалирленген висмут анодтарын рентген-фазалық анализ (РФА) Bruker D8 дифрактометрінде жүргізілді (Cu-K α -сәулелену, дифракция диапазоны 10-нан 80-ге дейін, қадам 0,02, сканерлеу жылдамдығы: 0,1-0,2 с/қадам).

3. Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

1 суретте мыс төсемесіне жағылған ұнтақ висмут негізінде синтезделген анод материалының СЭМ көмегімен алынған суреттері келтірілген. Ұнтақ висмуттың көміртеппен қоспасының беті біркелкі таралған әртүрлі пішіндегі бөлшектерден тұратынын байқауға болады. Бөлшектердің өлшемі 10-50 мкм тең. 1ә суретте масштабты арттырған кезде, электрод бетінде дөңгелек түйірлерге ұқсас өлшемі шамамен 400 нм-ге жуық ұсақ бөлшектер көрінеді.

Синтезделген электрод материалының электрхимиялық сипаттамаларын анықтау үшін вольтамперлік

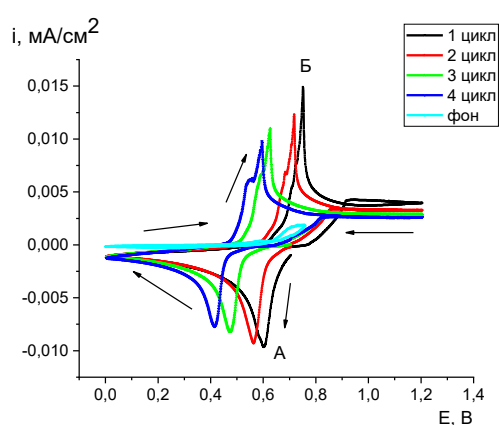


1-сурет – Синтезделген ұнтақ висмут негізіндегі анод материал бетінің морфологиясы

өлшеулер жүргізілді. 2-суретте әртүрлі циклдарда 0,5 моль/л $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2/AN$ ерітіндісіндегі висмут электродының циклдік вольтамперограммалары келтірілген. Вольтамперлік қисықтарда бір шың байқалады: бірінші циклде 0,71 В потенциалындағы ток тығыздығының күрт артуы (салыстырмалы Mg электродына қатысты) Mg_xBi_y қорытпасының түзілуімен жүреді (А шыңы). Тотықсыздану потенциалдары цикл саны артқан сайын теріс мәндер аймағына жылжиды. 1-ші циклдегі тотығу процесі 0,62 В потенциалынан басталып, шыңның түбі 0,75 В-қа дейін жетеді (Б шыңы), ол түзілген интерметаллидтің тотығу процесіне сәйкес келеді. Циклдар саны артқан сайын шыңдардың катодтық (i_p^k) және анодтық (i_p^a) ток тығыздығының абсолютті мәндері төмендейді, ал магнийдің тотықсыздану және тотығу шың потенциалдары теріс аймаққа ығысады. Поляризациялық қисықтың кері бағытында анодтық шыңдарының да қосарлануы жүреді, бұл магнийдің тотығуының екі сатылы процесін көрсетугі мүмкін [13]. Катодтық және анодтық процестер үшін потенциалдар мәндері цикл саны өскен сайын теріс аймаққа ауысады.

Сонымен қатар 2 суретте ашық көк түспен ацетонитрилдің поляризациялық қисығы келтірілген. Еріткіштің тотықсыздану процесінде айқын шың жоқ. Ал кері бағытта 0,6 В потенциалдан тотығу толқыны байқалады.

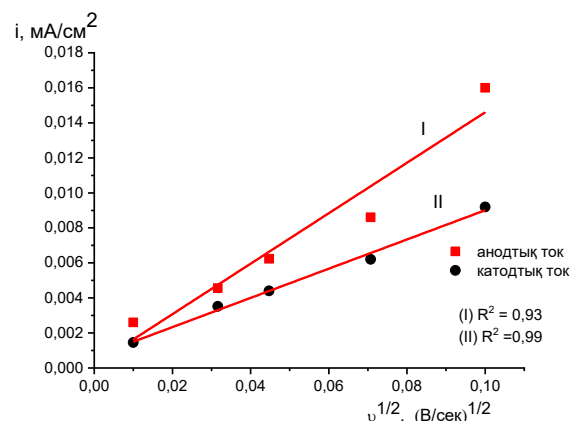
Классикалық электрхимия заңына сәйкес, егер тура және кері бағыттағы шыңдардың жартылай потенциалдарының қосындысы E^0 -ға, ал осы шыңдардың потенциалдар айырмасы $2,2 RT/F$ 25°C температурада бір электронды электрхимиялық реакция үшін 56,5 мВ шамасына тең болса, жүйеде реакция қайтымды болып саналады. Біздің жағдайда, бірінші циклда потенциалдар айырымы 150 мВ құрайды. Сонымен қатар, аталған өлшем потенциал беру жылдамдығына тәуелді емес. Бұл анод



2-сурет – 0,25 моль/л $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2/AN$ ерітіндісіндегі және таза AN еріткішіндегі ұнтақ висмут негізіндегі анодқа магний иондарының интеркаляция/деинтеркаляциясының циклдік вольтамперограммалары, $v = 0,1$ мВ/с Mg/Mg^{2+} қатысты, $T=25^\circ C$

материалына магний иондарының интеркаляциясы мен деинтеркаляциясының қайтымсыздығының белгісі.

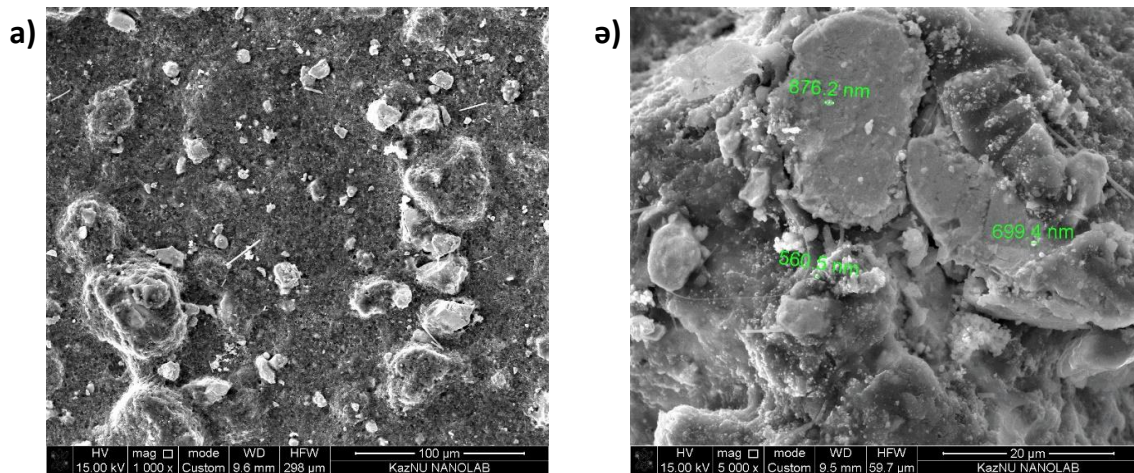
Висмут электродындағы Mg^{2+} иондарының диффузиясын түсіндіру және магнийдің диффузия коэффициентін (D_{Mg}) бағалау үшін әр түрлі потенциал беру жылдамдығында циклдік вольтамперометрия қисықтарынан анодтық және катодтық шыңдарының ток тығыздық мәндері анықталып, олардың потенциал беру жылдамдығының түбір асты мәніне тәуелділік графиктері тұрғызылды (сурет 3).



3-сурет – 0,25 моль/л $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2/AN$ ерітіндідегі анодтық және катодтық шыңдар тогының потенциал беру поляризация жылдамдығының түбір асты мәніне тәуелділігі, $T=25^\circ C$

3-ші суретте келтірілгендей $i_p \cdot v^{1/2}$ тәуелділігі сызықтылыққа бағынатынын көреміз. Сканерлеу жылдамдығы неғұрлым жоғары болса, шыңның ток тығыздығының мәні соғұрлым жоғары болатындығы анықталды. Электродтық реакцияның диффузия коэффициенті (D_{Mg}) Рендлс-Шевчик теңдеуін [14] қолдана отырып есептелінді. Циклдік вольтамперограммалар бойынша есептелген D_{Mg} диффузия коэффициенті сәйкесінше интеркаляция және деинтеркаляция үшін $3,12 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{c}$ және $1,85 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{c}$ құрайды. Диффузия коэффициенттерінің мәні Mg^{2+} иондарының ұнтақ висмут электродындағы миграция кинетикасы қайта зарядталатын магний батареялары үшін салыстырмалы түрде [15] жоғары екенін көрсетеді.

4 суреттерінде 0,25 моль/л $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2/AN$ ерітіндісінде магний интеркаляциядан кейін ұнтақ висмут негізінде синтезделген электродтар бетінің морфологиясы келтірілген. Таза висмут анодымен салыстырғанда, интеркаляциядан кейін айқын жиектерге ие ірі түзілімдердің жиынтығы байқалады, алайда висмут электродының жалпы бетінің морфологиясы біркелкі болып қалады (сурет 4 а). Микросуреттерде көрсетілгендей интеркаляцияға дейін және одан кейінгі бөлшектердің пішіні мен көлемі өзгермейді.



4-сурет – Магний иондарының интеркаляциядан кейінгі висмут электродының бетінің морфологиясы

Электродтың бетін талдау нәтижелері бойынша (1-кесте) магний мен күкірттің пайыздық қатынасы магний интеркаляциясынан кейін жоғарылайтынын көруге болады.

1-кесте – Ұнтақ висмут негізіндегі интеркаляциялық анодты материалға магний иондарының интеркаляциясына дейінгі және кейінгі атомдық эмиссиялық спектроскопияның нәтижелері

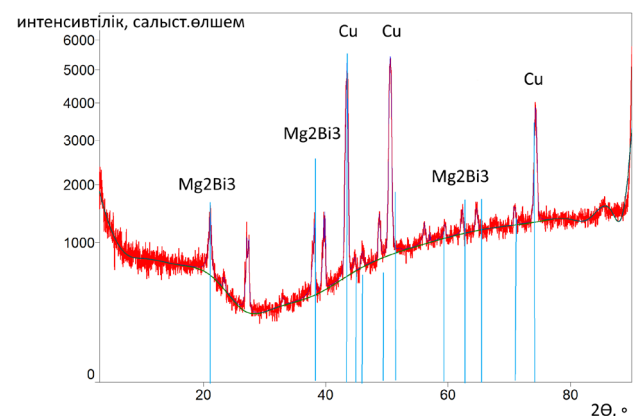
Элемент	W, %	
	Интеркаляцияға дейін	Интеркаляциядан кейін
Mg	0,00582	2,94
Si	-	0,72
P	2,00	1,04
S	0,64	4,17
Ca	0,82	0,47
Cu	83,09	74,59
Bi	13,46	15,11

Магний висмутидінің түзілуін дәлелдеу үшін рентген-фазалық талдау жүргізілді (сурет 5). Рентгенограммада висмут пен мыстың дифракциялық сызықтары бар. Соңдай-ақ, магний висмутидына немесе кристалдық тор параметрінің едәуір ұлғайғандағы висмуттың кубтық модификациясына сәйкес келетін 0,269 нм жазықтықаралық қашықтығы бар өте әлсіз қарқындылықтағы сызық көрінеді. Висмутты одан әрі өңдеу кезінде оның қасиетін бақылау үшін субстрат пен оған жағылған висмуттан тұратын фазаға жартылай сандық талдау жүргізілді. Талдау нәтижелері бойынша, висмутқа сәйкес келетін

сызықтардың қарқындылығының төмендеуі байқалады. Бұл висмут фазасының мөлшерінің азаюы және соған сәйкес интерметаллид фазасының көбеюіне алып келеді.

2-кестеде магний иондарының интеркаляцияға дейінгі және кейінгі анодтың кристалдық торының теориялық параметрлері, сондай-ақ РФА нәтижелерінен алынған эксперименттік анықталған мәліметтері келтірілген [16]. Аталған кестеде, ұнтақ висмут негізінде синтезделген анодтың және магний ионын интеркаляцияғаннан кейін түзілген материалдың кристалдық торының теориялық және практикалық өлшемдері бір-біріне жақын екенін көруге болады.

Синтезделген анод материалының электрлік сипаттамаларын анықтау үшін, теориялық материал сыймдылығынан ток тығыздығы есептеліп, оның гальваностатикалық циклдену қисықтары түсірілді.



5-сурет – Магний иондарының интеркаляциясынан кейінгі висмут негізіндегі электрод бетінің рентгенфазалық талдауы және оған сәйкес теориялық шыңдар

2-кесте – Ұнтақ висмут негізіндегі синтезделген және магний ионымен интеркаляцияланған анод материалы кристалдық торының өлшемдері

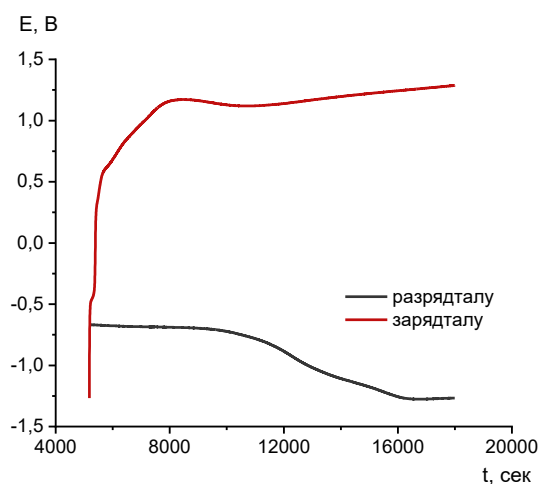
Фаза	Пішіні	Мәндері	Кристалдық торының бүйірлерінің өлшемдері			
			a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³
Синтезделген анод	Ромбоэдрлі (R-3m)	Теориялық	0,4596	0,4596	1,2033	0,2542
		Тәжірибелік	0,4540	0,4540	1,1844	0,2441
Магний иондарымен интеркаляцияланған анод	Гексагональді (P-3m1)	Теориялық	0,4720	0,4720	0,7445	0,1659
		Тәжірибелік	0,4675	0,4675	0,7416	0,1621

Алынған қисықтарды өңдеу арқылы тәжірибелік сыйымдылық мәндері келесі теңдеу арқылы есептелді:

$$C = \frac{I \cdot \tau}{m}$$

мұндағы, C – сыйымдылық (А·сағ·г⁻¹), I – ток тығыздығы (А), τ – уақыт (сағ), m – масса (г).

6-суретте 1С ток тығыздығы кезіндегі гальваностатикалық заряд-разряд типтік қисықтары көрсетілген. 1С ток тығыздығын беру кезінде максималды сыйымдылық 104 мА·сағ·г⁻¹-ге дейін қол жеткізуге болады және 10 циклден кейін 94 мА·сағ·г⁻¹-деңгейінде сақталады, бұл бір цикл үшін сыйымдылықтың тек 0,96%-ға орташа төмендеуіне сәйкес келеді (сурет 6).



6-сурет – 0,25 моль/л Mg(N(SO₂CF₃)₂)₂/АН ерітіндідегі ұнтақ висмут негізінде синтезделген анодының гальваностатикалық циклдену қисықтары

Әдебиет

1 Zhang J.-G., Xu W., Henderson W.A. Characterization and modeling of lithium dendrite growth available // Springer Series in Materials Science. – 2016. – Vol.249. – P.5-43.

10С ток тығыздығында он циклден кейін сыйымдылық шамамен 73 мА·сағ·г⁻¹ дейін төмендейді. Сыйымдылықтың әртүрлі ток тығыздығы кезінде сақталуы осы интеркаляциялық материалдың разрядқа қабілеттілігін көрсетеді. Ең жоғары меншікті сыйымдылық 1С кезінде 104 мА·сағ·г⁻¹ тең. Бұл теориялық мәннің (298 мА·сағ·г⁻¹) шамамен 40%-ын құрайды.

4. Қорытынды

Зерттеу жұмысы барысында келесідей нәтижелер алынды:

— Ұнтақ висмут негізіндегі интеркаляциялық анодтық материал синтезделді. СЭМ нәтижелері матрица компонентінің біркелкі таралуын көрсетті.

— Циклдік вольтамперометрияның нәтижелері катодты аймақта магний висмутидінің түзілуіне сәйкес келетін шыңдарды, ал анодтық аймақта магний иондарының екі сатылы тотығуы жүретіні дәлелдеді. Магний иондарының синтезделген анодқа интеркаляция/деинтеркаляциясы қайтымды емес екені анықталды. Осы процестердің магний иондарының диффузия коэффициенті есептелді (3,12·10⁻¹¹ см²/с және 1,85·10⁻¹¹ см²/с).

— Магний иондарымен интеркаляцияланған анодқа жүргізілген рентгенфазалық талдау нәтижелері құрылымы кубтық Mg₃Bi₂ құрамды интерметаллидтің түзілетінін дәлелдеді. Кристалды құрылымның теориялық және тәжірибелік параметрлері өзара ұқсас екені анықталды.

— Ұнтақ висмут негізінде синтезделген материал жоғары ток тығыздығында «ұзақ» цикл жұмыс жасау қабілетін көрсетті. 1С ток шамасында максималды сыйымдылығы 104 мА·сағ·г⁻¹ дейін жетті.

Алғыс білдіру

Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым Министрлігінің (AP08956413) қолдауымен орындалды.

- 2 Monroe C., Newman J. Dendrite growth in lithium/polymer systems – A propagation model for liquid electrolytes under galvanostatic conditions // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – Vol.150. – P.A1377-A1384.
- 3 Barai P., Higa K., Srinivasan V. Correction: lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol.22. – P.2590-2591.
- 4 Barai P., Higa K., Srinivasa, V. Effect of initial state of lithium on the propensity for dendrite formation: A theoretical study // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – Vol.164. – P.A180-A189.
- 5 Aurbach D., Pour N. Corrosion of magnesium alloys in woodhead publishing series in metals and surface engineering. – Woodhead Publishing, 2011. – P.484-515.
- 6 Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y. et al. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries // *Nature*. – 2000. – Vol.407. – P.724-727.
- 7 Saha P., Datta M.K., Velikokhatnyi. Et al. Rechargeable magnesium battery: current status and key challenges for the future // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol.66. – P.1-86.
- 8 Jin W., Li Z., Wang Z., Fu Y.Q. Mg ion dynamics in anode materials of sn and bi for mg-ion batteries // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol.182. – P.167-172.
- 9 Penki T.R., Valurouthu G., Shivakumara S., Sethuraman V.A., Munichandraiah N. In Situ synthesis of bismuth (Bi)/Reduced Graphene Oxide (RGO) nanocomposites as high-capacity anode materials for a Mg-ion battery // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol.42. – P.5996-6004.
- 10 Murgia F., Stievano L., Monconduit L., Berthelot R. Insight into the electrochemical behavior of micrometric Bi and Mg₃Bi₂ as high performance negative electrodes for Mg batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol.3. – P.16478-16485.
- 11 Arthur T.S., Singh N., Matsui M. Electrodeposited Bi, Sb and Bi_{1-x}Sb_x alloys as anodes for Mg-ion batteries // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – Vol.16. – P.103-106.
- 12 Abildina A.K., Agimbayeva A.M., Urzalkeldiyeva D.A. Reduction of magnesium on a bismuth substrate in dimethylformamide solution // *Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. – 2019. – Vol.324. – P.32-38.
- 13 Huang J., Song G-L., Atrens A., Dargusch M. What activates the Mg surface - A comparison of Mg dissolution mechanisms // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2020. – Vol.57. – P.204–220.
- 14 Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. – М: Бином, Лаборатория знаний, – 2014. – 284 с.
- 15 Wang W., Liu L., Wang P.F., Zuo T.T., Yin Y.X., Wu N., Zhou J.M., Wei Y., Guo Y.G. A novel bismuth-based anode material with stable alloying process by the space confinement of in-situ conversion reaction for rechargeable magnesium ion battery // *Chemical Communication*. – 2017. – Vol.54. – P.1714-1717.
- 16 Matin S., Nia B.A., Hanif Z., Rostam M. Density functional theory study of the structural and electronic properties of Mg₃Bi₂ in hexagonal and cubic phases // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2013. – Vol.61. – P.10103-1.

References

- 1 Zhang, JG, Xu W, Henderson WA (2016) Springer Series Mate 249:5-43. https://doi.org/10.1007/978-3-319-44054-5_2
- 2 Monroe C, Newman J (2003) J Electrochem Soc 150:A1377-A1384. <https://doi.org/10.1149/1.1606686>
- 3 Barai P, Higa K, Srinivasan V (2017) Phys Chem Chem Phys 22:2590-2591. <https://doi.org/10.1039/D0CP90011G>
- 4 Barai P, Higa K, Srinivasan V (2016) J Electrochem Soc 164:A180-A189. <https://doi.org/10.1149/2.0661702jes>
- 5 Aurbach D, Pour N (2011) Corrosion of Magnesium Alloys in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. Woodhead Publishing, UK. P.484-515. <https://doi.org/10.1533/9780857091413.3.484>
- 6 Aurbach D, Lu Z, Schechter A, Gofer Y, Gizbar H, Turgeman R, Cohen Y, Moshkovich M, Levi E (2000) Nature 407:724-727. <https://doi.org/10.1038/35037553>
- 7 Saha P, Datta MK, Velikokhatnyi OI, Manivannan A, Alman D, Kumta PN (2014) Prog Mater Sci 66:1-86. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>
- 8 Jin W, Li Z, Wang, Fu YQ (2016) Mater Chem Phys 182:167-172. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.019>
- 9 Penki TR, Valurouthu G, Shivakumara S, Sethuraman VA, New J Chem 42:5996-6004. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04930G>
- 10 Murgia F, Stievano L, Monconduit L, Berthelot R (2015) Mater Chem A 3:16478-16485. <https://doi.org/10.1039/C5TA04077A>
- 11 Arthur TS, Singh N, Matsui M (2012) Electrochem Commun 16:103-106. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.12.010>
- 12 Abildina AK, Agimbayeva AM, Urzalkeldiyeva DA (2019) Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan 324:32-38. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1483.34>
- 13 Huang J, Song GL, Atrens A, Dargusch M. What activates the Mg surface (2020) J Mater Sci Technol 57:204-220. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.060>
- 14 Hence G (2014) Polarography and voltammetry. Theoretical foundations and analytical practice [Polarografiya i voltamperometriya. Teoreticheskiye osnovy i analiticheskaiya praktika]. Binom, Laboratory of knowledges, Moscow, Russia. (In

Russian). ISBN 978-5-9963-2376-0

15 Wang W, Liu L, Wang PF, Zuo TT, Yin YX, et al (2017) Chem Commun 54:1714-1717. <https://doi.org/10.1039/C7CC08206A>

16 Matin S, Nia BA, Hanif Z, Rostam M (2013) Eur Phys J Appl Phys 61:10103. <https://doi.org/10.1051/epjap/2012120207>