

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 3–20
Electrochemical Energetics, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 3–20
<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-3-20>

Обзорная статья
 УДК 541.136

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С МАГНИЕВЫМ АНОДОМ

В. В. Родионов¹, А. Г. Ничволодин¹, И. А. Казаринов^{2✉}

¹АО «Электроисточник»

Россия, 410000, г. Саратов ул. Рабочая, д. 205

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
 Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Родионов Вячеслав Викторович, viarodionov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7139-0710>

Ничволодин Алексей Геннадьевич, nichvolodin@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-4780-4108>

Казаринов Иван Алексеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии,
 kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

Аннотация. В статье даётся перечень известных на данный момент времени электролитов для создания перезаряжаемых химических источников тока с магниевым анодом. Среди них приводятся электролиты, содержащие и не содержащие хлориды, а также боро- и алюмоцентричные электролиты в качестве жидких электролитов. Даются примеры загущенных, полимерных и твёрдых электролитов. Приводятся сводные таблицы по свойствам растворителей и жидких растворов электролитов. Показано, что наибольшей устойчивостью, циклируемостью и электропроводностью, а также наименьшей коррозионной активностью обладают электролиты: а) на основе клзоборанов, $Mg(CB_{11}H_{12})_2$ с $\sigma^{25} = 3.0$ мСм/см и б) гексафторизопропилалюмината магния, $Mg\{[(CF_3)_2CHO]_4Al\}_2$ с $\sigma^{25} = 6.5$ мСм/см. Последний электролит менее токсичен и экологически безопаснее, более прост в изготовлении и более дешёв.

Коротко обсуждаются типы анодов и способы их приготовления, как для жидких, так и для загущенных электролитов.

Ключевые слова: магниевые химические источники тока, аноды, катоды, жидкие, загущенные, полимерные и твердые электролиты, коррозия материалов

Для цитирования: Родионов В. В., Ничволодин А. Г., Казаринов И. А. Электролиты для перезаряжаемых химических источников тока с магниевым анодом // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 1. С. 3–20. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-3-20>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Review

Electrolytes for rechargeable chemical current sources with magnesium anode

V. V. Rodionov¹, A. G. Nichvolodin¹, I. A. Kazarinov^{2✉}

¹JSC “Electroistochnik”

205 Rabochaya St., Saratov 410000, Russia

²Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Vyacheslav V. Rodionov, viarodionov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7139-0710>

Alexey G. Nichvolodin, nichvolodin@outlook.com, <https://orcid.org/0000-0002-4780-4108>

Ivan A. Kazarinov, kazarinovia@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

Abstract. The article provides a list of currently known electrolytes for creating rechargeable chemical current sources with a magnesium anode. Among them are electrolytes containing and not containing chlorides, as well as boron- and aluminum-centric electrolytes as liquid electrolytes. Examples of thickened, polymeric and solid electrolytes are given. Summary tables on the properties of solvents and liquid solutions of electrolytes are given. It has been shown that the greatest stability, cyclability and electrical conductivity, as well as the least corrosive activity, have electrolytes: a) closoboranes, $Mg(CB_{11}H_{12})_2$ with $\sigma^{25} = 3.0$ mS/cm and b) magnesium hexafluoropropylaluminum, $Mg\{[(CF_3)_2CHO]_4Al\}_2$ with $\sigma^{25} = 6.5$ mS/cm. The latter electrolyte is less toxic and environmentally friendly, easier to manufacture and cheaper.

The types of anodes and methods of their preparation are briefly discussed, both for liquid and thickened electrolytes.

Keywords: magnesium chemical current sources, anodes, cathodes, liquid, thickened, polymeric and solid electrolytes, corrosion of materials

For citation: Rodionov V. V., Nichvolodin A. G., Kazarinov I. A. Electrolytes for rechargeable chemical current sources with magnesium anode. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 1, pp. 3–20 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-3-20>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие в конце XX столетия радиоэлектроники, электротехники, компьютерной техники, приборостроения потребовало создания нового поколения химических источников тока (ХИТ), обладающих более высокими ёмкостными и мощностными характеристиками. Настоящим триумфом в развитии электрохимической энергетики в этот период явилось создание ХИТ с литиевыми анодами, а в итоге и литий-ионных аккумуляторов.

Основные преимущества лития как электродного материала: самый лёгкий металл ($d = 0.534$ г/см³), имеет самый высокий редокс-потенциал ($E^0 = -3.024$ В отн. НВЭ); высокая циклируемость. В табл. 1 представлены электрохимические характеристики ХИТ основных электрохимических си-

стем в сравнении с некоторыми типами литий-ионных аккумуляторов [1].

Среди основных недостатков литиевых ХИТ отметим следующие:

- 1) литий очень активный и химически агрессивный металл, требующий осторожного с ним обращения;
- 2) литий относится к довольно рассеянным элементам, а поэтому он является достаточно дорогим металлом;
- 3) литий образует токсичные соединения;
- 4) литий образует дендриты при перезаряде, что может спровоцировать короткое замыкание, нередко приводящее к воспламенению и даже взрыву.

Попытки заменить литий на другие материалы с использованием других активных металлов, таких как Na, Ca, Al, оказались не очень простыми.

Таблица 1 / Table 1

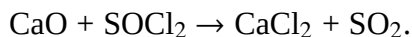
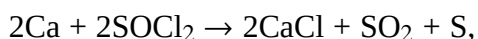
Электрохимические характеристики выпускаемых промышленностью химических источников тока [2]

Electrochemical characteristics of commercially available chemical current sources [2]

Аккумулятор	Год изобретения	$U_{\text{раб}}$, В	Уд. плотность энергии		Количество циклов
			Вт·ч/кг	Вт·ч/л	
СКА	1859	2.1	40	100	500–1000
НКА	1899	1.2	60	150	2000
NiMH	1967/1989	1.2	120	300	< 2000
Li/Li _x FePO ₄	1996	3.2	120	300	> 5000
Li/Li _x TiO ₂	1990	2.4	100	250	> 20000

Натрий-серные разогреваемые аккумуляторы, использованные Американским Космическим Агентством, которым пророчили большие перспективы, на поверку оказались ненадежными: при вибрации и ударе керамическая диафрагма часто лопалась, вследствие чего любое взрывобезопасное исполнение становится невозможным.

Для кальциевых ХИТ до настоящего времени нет подходящих электролитов и (или) растворителей, так как кальций, ввиду его высокой активности, взаимодействует с большинством апротонных растворителей [2]. В качестве примера приведём реакцию кальция с тионилхлоридом:



Кальций также восстанавливает перхлораты с образованием хлорида и пассивной плёнки из оксида кальция.

Алюминий очень привлекателен с точки зрения его использования в первичных и вторичных источниках тока. Работы по созданию источников тока с алюминиевым анодом велись в ряде научно-исследовательских центров (они проводились и в АО «Электроисточник»). Однако результаты по созданию Al-ХИТ пока что неутешительны ввиду ряда недостатков: большинство солей алюминия обладает высокой вязкостью и летучестью. Заряд таких аккумуляторов сопровождается значительным перенапряжением. И, как следствие, Al-ХИТ показывают малые напряжение и токи.

Работы, связанные с изучением свойств магниевых анодов проводились еще в 70-х, 80-х годах XX века. Первым достижением было открытие электролитов на основе солей Гриньяра (RMgCl , RMgBr), пригодных для гальванического осаждения магния [3, 4], что явилось поводом для подбора электролитов, пригодных для создания Mg-ХИТ.

Магний – легкий металл ($d = 1.74 \text{ г/см}^3$), он обладает довольно высоким отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом ($E = -2.37 \text{ В отн. НВЭ}$), его удельная объемная

емкость значительно выше емкости лития (3832 А·ч/л против 2062 А·ч/л). Магний – один из самых распространенных элементов, он дешевле лития в 24 раза и абсолютно нетоксичен, экологически безопасен и безопасен в обращении [4]. Кроме того, как показала практика, гальванические осадки магния являются ровными и гладкими, что существенно упрощает его использование в Mg-ХИТ.

Вместе с перечисленными достоинствами следует указать и на недостатки этого металла. Во-первых, магний – очень активный металл и поэтому сборку элементов и аккумуляторов необходимо проводить в сухой инертной атмосфере (аргон) с содержанием влаги и кислорода менее 0.1 ppm. Во-вторых, лишь немногие органические растворители могут быть использованы для создания ХИТ: тетрагидрофуран (ТГФ/ТМФ), диметилэтиленгликоль (ДМЭ/ДМЕ), диметилдиэтиленгликоль (диглим, G2), диметилтриэтиленгликоль (триглим, G3) или диметилтетраэтиленгликоль (тетраглим, G4). Все перечисленные растворители обладают низкими значениями диэлектрической постоянной и поэтому большинство простых солей магния (например, MgCl_2) находятся в малодиссоциированной форме. Ввиду этого необходим подбор и синтез солей магния со сложным, чаще всего комплексным, анионом. Приведем перечень свойств растворителей и ряд синтезированных и испытанных солей на их основе (табл. 2, 3).

В табл. 2 даны основные физические свойства растворителей: молярная масса (M), температура кипения ($T_{\text{кип}}$) и плавления ($T_{\text{пл}}$), плотность (ρ^{25}), относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ^{25}), динамическая вязкость (η^{25}) в Н·с/м², удельная электропроводность (σ^{25}) в См/м и показатель преломления (n_D^{25}).

В табл. 3 приводится температурная зависимость ρ , η и ϵ .

В дополнение к табличным данным следует отметить и другие физико-химические свойства и характеристики перечисленных растворителей.

Таблица 2 / Table 2

Физико-химические свойства некоторых растворителей [5]

Physico-chemical properties of some solvents [5]

Растворитель	Формула	M, г	T _{пл} , К	T _{кип} , °С	ρ^{25} , г/см ³	ϵ^{25}	$\eta^{25} \cdot 10^3$, Н·с/м ²	σ^{25} , См/м	n_D^{25}
Диэтиловый эфир	(C ₂ H ₅) ₂ O	74.12	156.85	307.63	0.70760	4.22	0.237	1 · 10 ⁻¹¹	1.35272
1.2-диметоксиэтан, глим	(CH ₃ OCH ₂) ₂	90.12	215.15	357.65	0.8612	7.07	0.408	< 1 · 10 ⁻⁷	1.3781
Диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим)	(CH ₃ OCH ₂ CH ₂) ₂ O	134.18	209.15	436.15 (с раз-лож)	0.9398	7.2	1.011	5 · 10 ⁻⁷	1.407320
Диметиловый эфир триэтиленгликоля (триглим)	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃	178.23	–	495.15	0.9811	–	2.16	–	–
Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (тетраглим)	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₃	206.28	–	392.15	1.0071	–	3.67	–	–
Тетрагидрофуран	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ ____O____	72.11	164.65	339.11	0.8619	7.4	0.4583	4 · 10 ⁻⁹	1.4036

Тетрагидрофуран (ТГФ, THF) представляет собой бесцветную жидкость с запахом эфира. Растворим в воде и органических растворителях. С водой образует азеотропную смесь, кипящую при 337 К и содержащую 6% воды. Склонен к образованию перекисей. ТГФ способствует образованию металлорганических соединений.

Токсическое действие ТГФ: наркотик, раздражающий слизистые оболочки и вызывающий поражение печени и почек, всасывается через кожу. Хроническое действие приводит к нарушению иммунных свойств организма (ПДК = 100 мг/м³).

Диэтиловый эфир (ДЭЭ, DEE) представляет собой бесцветную жидкость с эфирным запахом, очень летуч, его пары тяжелее воздуха и могут образовать гремучую смесь. При хранении эфира в нём могут образоваться перекиси (пероксиды). ДЭЭ плохо растворим в воде (до 6% при 20°C). ДЭЭ хорошо растворяет различные органические вещества, в нём набухают многие пластмассы.

Токсическое действие ДЭЭ: наркотик, раздражающий дыхательные пути, вдыхание паров может привести к потере сознания. Хроническое действие – потеря аппетита, тошнота, изредка рвота, запоры, апатия, бледность кожи. ПДК = 300 мг/м³.

Глимы (G1, G2, G3, G4) обладают эфирным запахом, но менее летучи, чем простые эфиры. Диметиловый эфир этиленгликоля (G1) обладает малотоксическими свойствами.

Все перечисленные растворители относятся к простым эфирам. При конструировании контейнеров для перезаряжаемых химических источников тока с магниевым анодом (аккумуляторов) следует учитывать, что лишь немногие пластмассы индифферентны к простым эфирам, это: а) полихлортрифторэтилен, б) фторопласт. Хорошей устойчивостью к данным растворителям обладают полиэтилен и полипропилен.

Следует также уделять особое внимание подготовке и хранению растворителей. ТГФ и другие эфиры обязательно следует

Таблица 3 / Table 3

 Температурная зависимость плотности (ρ), вязкости (η) и диэлектрической проницаемости (ϵ) некоторых растворителей [6]

 Temperature dependence of density (ρ), viscosity (η) and permittivity (ϵ) of some solvents [6]

Диэтиловый эфир, DEE								
T, K	233	243	253	263	273	293	298	303
$\rho, \text{г/см}^2$	0.7797	0.7690	0.7582	0.7473	0.7363	0.7135	0.7077	0.7018
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	0.461	0.410	0.362	0.323	0.284	0.233	0.222	0.213
ϵ	5.910	5.600	2.325	5.066	4.803	4.366	–	4.152
Глим, Glyme (G1)								
T, K	248		273		298		348	
$\rho, \text{г/см}^2$	0.9144		0.88825		0.8614		0.8052	
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	0.7959		0.5547		0.4084		0.2446	
$\epsilon = -2.83 + 2950 \cdot T^{-1}$								
Диглим, Diglyme (G2), $\rho = 0.98810 \cdot 10^{-4}(T - 251.28)$								
T, K	223	233	253	263	273	293	313	318
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	8.9	5.5	2.63	1.97	1.55	1.06	0.853	0.803
Триглим, Triglyme (G3), $\rho = 0.9853 - 9.5 \cdot 10^{-4}(T - 293.73)$								
T, K	248	258	268	273	293	298	308	318
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	8.18	5.59	4.05	3.51	2.41	2.16	1.773	1.489
Тетраглим, Tetraglyme (G4), $\rho = 1.0114 - 9.1 \cdot 10^{-4}(T - 293.73)$								
T, K	248	258	268	273	283	293	298	308
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	19.12	11.68	7.81	6.55	5.57	4.18	3.67	2.90
Тетрагидрофуран (Tetrahydrofuran, THF)								
T, K	213	233	253	273	283	298		
$\rho, \text{г/см}^2$	0.966	0.945	0.924	0.904	0.894	0.880		
$\eta \cdot 10^3, \text{Н}\cdot\text{с/м}^2$	1.55	1.075	0.791	0.608	0.542	0.461		
ϵ	10.98	9.91	9.00	8.23	7.88	7.39		

проверить на наличие перекисей, следы перекисей удаляют кипячением 0.5%-ной суспензии Cu_2Cl_2 в ТГФ в течение 30 мин, после чего растворитель перегоняют. Затем ТГФ сушат над гранулами КОН, кипятят с обратным холодильником и перегоняют над $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ или CaH_2 .

Глимы способны сольватировать электроны.

Эфиры следует хранить в атмосфере азота или перегонять над металлическим натрием прямо в электрохимическую ячейку. Безопасная концентрация паров ТГФ – не более 0.02% об.

Удаление кислорода из растворителей осуществляется путём продувки сухим азо-

том (или аргоном) непосредственно в перчаточном боксе.

1. ЖИДКИЕ ГАЛОГЕНИД-СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Первоначально в качестве электролитов были исследованы простые соли магния [4]: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, MgCl_2 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ и ряд других. Однако в результате проведенных исследований оказалось, что большинство солей либо нерастворимо в растворителях, таких как ТГФ, ДМЭ, толуол, либо анионы (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- и т. д.) взаимодействуют с Mg-анодом, пассивируя его поверхность. Кроме того, существенным недостатком гало-

ген-содержащих анионов является их не индифферентность по отношению к токоотводам.

В результате начались исследования по подбору, синтезу и изучению свойств электролитов различной природы. Настоящий исследовательский бум пришёлся на 2012–2018 гг., когда был найден ряд катодно-активных веществ, способствующих многократному циклированию магния (фаза Шевреля Mo_6S_8 , $\alpha\text{-MnO}_2$, MoS_2 , слоистая и кубическая модификации TiS_2 и ряд других катодно-активных материалов).

Для того чтобы избежать пассивации анода были предложены различные бор- и алюминий-содержащие комплексные электролиты. Алюминий, содержащий комплекс системы $\text{MgR}_2\text{-AlCl}_3$ (где R – радикал бутила или этила), обозначаемый как DCC (thedichlorocomplex), впервые апробированный в 2000 г., показал хорошую циклируемость с фазой Шевреля (более 5000 циклов) с НРЦ = 1.2 В, $U_{\text{раб}} = 1.0$ В [1, 6]. Основными недостатками этого электролита были довольно низкая проводимость комплексной соли, сложность сборки и трудность подбора катодного токоотвода: все исследованные материалы (алюминий, никель, сталь 12X18H10T, платина, серебро) корродируют в данном электролите при циклировании. Единственными приемлемыми токоотводами были стеклоуглерод и стеклографит.

1.1. Галогенидсодержащие комплексные электролиты

Наиболее простым, распространенным и экологически безопасным является электролит, составленный из хлоридов магния и алюминия в ТГФ: $2\text{MgCl}_2 + \text{AlCl}_3$, обозначенный символом МАСС.

По данным авторов [1, 7], этот электролит обладает довольно высокой стабильностью с электрохимическим «окном» $U = 3.2$ В и удельной проводимостью $\sigma = 2.0$ мСм/см.

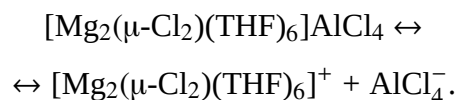
По результатам исследования других авторов [4], данный электролит имеет сле-

дующие достоинства и недостатки: электролит дешев, обладает высокой электрохимической стабильностью (до 3.4 В относительно Mg-электрода сравнения), легкой мобильностью по отношению к анодному растворению и катодному восстановлению магния. И, наконец, еще одно преимущество данного электролита заключается в совместности электролита по отношению к активным катодам (таким как сера).

К существенным недостаткам данного электролита следует отнести, прежде всего:

- высокую чувствительность по отношению к кислороду и влаге;
- невысокую растворимость в ТГФ (до 0.04 моль/л при комнатной температуре);
- и, как следствие, электролит показывает невысокие значения удельной электропроводности (0.26 мСм/см) и плотности тока (4.2 мА/см²).

В среде тетрагидрофурана магний находится в равновесии между недиссоциированной и диссоциированной формами согласно уравнению:



Для сборки ячейки пуговичной конструкции в перчаточном боксе отдельно взвешивают 0.400 г AlCl_3 и растворяют в 50 мл ТГФ; затем готовят навеску MgCl_2 массой 0.570 г и растворяют в 50 мл ТГФ, перемешивают содержимое двух растворов (MgCl_2 остается в виде суспензии). Затем в круглодонную колбу ёмкостью 200 мл по каплям при перемешивании вводят раствор AlCl_3 в суспензию $\text{MgCl}_2 + \text{ТГФ}$ и механически перемешивают смесь в течение 6 ч при комнатной температуре (+22°C). Затем осадок отфильтровывают. А раствор подвергают вакуумной сушке до формирования белого осадка, который затем частично направляют на анализ и электрохимические исследования.

Для приготовления рабочего электролита осадок $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ растворяют в свежеприготовленном ТГФ (из расчета 0.015 г на

1 мл) до концентрации 20 ммоль/л. Электролит МАСС склонен образовывать пере-сыщенные растворы, что, в свою очередь, может приводить к кристаллизации солей на электродах и, как следствие, к уменьшению электрохимических характеристик.

Электролит испытывался с двумя типами катодно-активных веществ: элементарной серой и фазой Шевреля Mo_6S_8 . Показано, что электролит совместим с обоими типами катодно-активных веществ. Mo_6S_8 смешивается с тонкоизмельченным угольным порошком и поливинилиденфторидом (PVDF), растворенным в N-метил-2-пирролидоне. Соотношение компонентов 80 : 10 : 10 масс.%. Катодную массу наносят на токоотвод (графитовая бумага, стеклографит) и подвергают вакуумной сушке до воскообразного состояния.

Авторы [1, 4, 7] отмечают высокую коррозионную активность МАСС по отношению к катодным токоотводам: были испытаны Ni, Al, Cu, 12X18H10T, Pt и Au в качестве токоотводов – коррозии подверглись все перечисленные металлы.

В работе [4] сообщается об использовании так называемых Гриньяровских электролитов, систем типа $\text{MgCl}_2\text{--AlEtCl}_2$ (электролит DCC) и $\text{MgCl}_2\text{--AlPh}_3$ (электролит APC), где Et– C_2H_5 , а Ph– C_6H_5 .

Растворимость в ТГФ и электропроводность этих электролитов значительно выше: 0.67 М и 6.99 мСм/см для $\text{MgCl}_2\text{--AlEtCl}_2$, 0.43 М и 2.96 мСм/см для $\text{MgCl}_2\text{--AlPh}_3$ соответственно. Однако, как показали эксперименты, сера несовместима с данными электролитами, а именно: в процессе циклирования она растворяется в электролите, в результате чего происходит саморазряд, сопровождающийся спадом тока и окрашиванием сепаратора в жёлтый цвет.

Следуя принципу дальнейшего снижения содержания галогенидов в растворе электролита, авторы [8] приводят новый состав электролита $\text{Al(OPh)}_3\text{--PhMgCl}$ в соотношении 1:4. Данный электролит показал высокую стабильность к окислению (до 5 В отн. Mg-электрода сравне-

ния). В процессе циклирования токоотвод из нержавеющей стали показал слабую коррозию (питтинг) в 0.5 М растворе ТГФ. Однако вместе с очевидными достоинствами данного электролита следует отметить образование слабо диссоциированных ассоциатов $\text{Mg}_2(\text{OPh})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Mg}_4(\text{OPh})_6\text{Cl}_2$. Электропроводность электролита составила 1.2 мСм/см.

В статье [9] авторы, исследуя различные типы фенилзамещенных хлоридов ($\text{AlPh}_{4-x}\text{Cl}_x$), утверждают, что только AlCl_4^- -содержащие электролиты обладают максимальной устойчивостью.

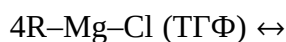
1.2. Жидкие электролиты малосодержащие и не содержащие галогенидов

Электролиты, не содержащие галогенидов, обладают высокой окислительной устойчивостью и индифферентны по отношению к аноду. Их высокая стабильность связана с объёмными свойствами комплексного аниона, где в качестве центрального координационного центра выступает бор или алюминий, а магний, в отличие от галогенидсодержащих электролитов, имеет «голую» структуру, т. е. представляет собой ион, окруженный сольватной оболочкой растворителя (ТГФ, ДМЭ, G2, G3 или G4).

Из жидких электролитов малосодержащих или не содержащих галогенидов выделяют электролиты на основе кластеров бора и фторсодержащие соединения бора или алюминия.

1.2.1. Жидкие электролиты на основе кластеров бора

В статье [10] приводится новый тип электролитов на основе клзоборанов, стойких как по отношению к окислителям, так и по отношению к восстановителям. Авторы статьи со ссылкой на другие источники [11–15] описывают схему синтеза электролита и приводят данные по циклированию системы Mg/электролит/ Mo_6S_8 . Клзобораны синтезировали на основе 1-(1.7-карборанил)магний-хлорида по следующей схеме:



где R – 1-(1,7-C₂B₁₀H₁₁); Et₂O – диэтиловый эфир.

Электролит на основе клзоборана показал устойчивость до 3.2 В (отн. Mg-ЭС), причём токоотвод из нержавеющей стали был устойчив к коррозии.

Электрохимические характеристики данного электролита были апробированы в паре с фазой Шевреля в качестве катода и Mg-анода. Тридцатикратное циклирование током 6 мА/г (0.05 с) показало устойчивое обратимое осаждение магния с удельной ёмкостью приблизительно 90 мА·ч/г с выходом по току, равным 90%.

Авторы следующей статьи [16] изучили другую систему на основе клзоборанов, не содержащую хлориды. Система была составлена из сложного бор-содержащего соединения магния [Mg₂(G4)₂(H₂O)]·(CB₁₁H₁₂)₂ или сокращенно ММС, где H₂O – молекула воды, её содержание ≤ 50 ppm (≤ 0.005 масс.%), CB₁₁H₁₂²⁻ – анион клзоборана, G4 – тетрагим. ММС не растворим в ТГФ, но растворим в ДМЭ, G2, G3 и G4. При комнатной температуре растворимость ММС в G4 составляет 0.55–0.75 М с удельной проводимостью 1.8 мСм/см, при этом выход по ёмкости в G4 максимален из перечисленных растворителей и составляет 94.4%. Перенапряжение при заряде соответствует 0.25 В. При циклировании коррозия катодного токоотвода из нержавеющей стали не отмечена; ячейка Mg/ММС/G4/α-MnO₂ имела зарядное напряжение 3.5 В, разрядное напряжение снижалось с 1.9 до приблизительно 1.0 В при плотности тока 0.2 мА/см².

Таким образом, рассматривая источники тока с магниевым анодом на основе электролитов, содержащих клзобораны, следует отметить, что системы устойчивы к аноду и катоду при перезаряде, хотя есть и определенные недостатки. Недостатки касаются в основном сложности синтеза, исполь-

зования дорогих материалов (в частности, соединений серебра при синтезе). В связи с этим стоит рассмотреть альтернативные жидкие электролиты при конструировании Mg-ХИТ.

1.2.2. Жидкие электролиты, содержащие комплексные фторидные ионы

Наиболее простые с синтетической точки зрения и в то же время отличающиеся пониженной коррозией по отношению к анодному и катодному токоотводам являются электролиты, содержащие комплексные фторидные ионы. В качестве элемента комплексообразователя выступают бор и алюминий. Ряд авторов публикуют наиболее приемлемые с химической, электрохимической и коммерческой точек зрения электролиты, которые могут быть использованы в ХИТ с магниевым анодом. Дадим краткую характеристику данных электролитов.

В статье [17] приводится не содержащий хлоридов электролит на основе трис-(2,Н-гексафторизопропил)борат (ТНФРВ) магния. В нем анион имеет строение с {F–B[OCH(CF₃)₂]₃}⁻ или ТНФРВ⁻, а катионом служит ион [Mg(ДМЭ)_n]²⁺, где ДМЭ есть диметоксиэтан, а n лежит в пределах от 3 до 6.

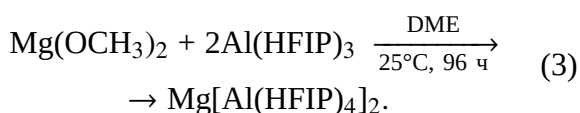
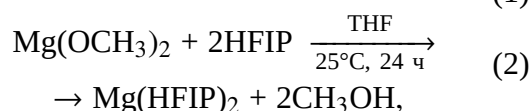
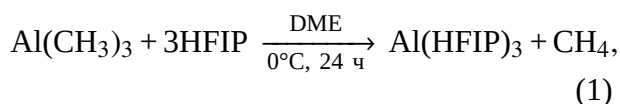
Синтезируется электролит Mg{F–B[OCH(CF₃)₂]₃}₂ взаимодействием 0.05 М раствора MgF₂ с 0.5 М ТНФРВ в отношении 1 : 20.

Электролит, обозначенный как «бор-центричный» (ВСМ) имел U_{разл} ≤ 3.8 В отн. Mg-ЭС, при этом U_{раб} ≤ 3.5 В, выход по ёмкости 99.8%, показал хорошую совместимость с серой и (или) селеном в качестве катодно-активного вещества, удельная электропроводность электролита составила 1.1 мСм/см.

Аналогично ВСМ-электролиту авторами [18] был изобретен «алюминий-центричный» электролит (АСМ). То есть электролит представляет собой систему с ионно-координационной связью состава Mg(HFIP)₂ : Al(HFIP)₃с моль-

ным соотношением 1:2, где HFIP – гексафтороизопропилат $[(CF_3)_2-CHCO^-]$ -ион. Удельная проводимость данного электролита в ДМЭ концентрацией 0.25 М составила 6.5 мСм/см при 25°C. Циклирование скоростью 10 мВ/с в интервале -0.5 – $+1.5$ В в течение 500 циклов не привело к изменению электрохимических характеристик. Выход по ёмкости составил 58% после первого заряда-разряда, но затем эта величина установилась на значении 99.3%. Осадки магния гладкие, ровные и без дендритов. Электролит циклировался (800 циклов) по схеме Mg/АСМ/GC(стеклоуглерод). Авторы отметили, что при испытании других катодных токоотводов: нержавеющая сталь, алюминий и медь, последняя была устойчива в этом электролите, а алюминий окисляется в процессе циклирования, при этом состав электролита меняется [отщепляется β -протон $CF_3-CO(H^+)-(CF_3)^-$].

Авторы [19], ссылаясь на статьи, опубликованные ранее, приводят схему синтеза электролита:



Вероятно, метильную группу можно заменить на этильную, тогда токсичность процесса можно свести к минимуму.

Испытаны катоды на основе фазы Шевреля (Mo_6S_8) и α - MnO_2 , стабилизированной ионом K^+ . Оба катодно-активных материала показали относительное снижение ёмкости после 80 циклов. Электролит АСМ показал высокую устойчивость по отношению к аноду (5 В отн. Mg-ЭС).

Существуют другие типы электролитов на основе фторзамещённых борцентрированных соединений, такие как $Mg(TGF)_6^{+2}[PhB(C_6F_5)_3]_2^-$, которые показывают хорошую циклируемость, но имеют,

однако, пониженную устойчивость к восстановлению (относительно Mg-анода) [19–21]. Кроме того, в работе [1] обсуждаются электролиты устойчивые как к окислению, так и к восстановлению при потенциалах до 3.8 В отн. Mg-ЭС, на основе гексаметилдисилазидов: $[Mg_2(\mu-Cl)_3 \cdot 6THF] \cdot (HMDSAAlCl_3)$, где HMDS имеет следующую структурную формулу $\{(CH_3)_3Si\}_2N^-$, однако из-за наличия хлоридов окислительная стабильность электролита снижена, но, несмотря на это, исследователи отдают предпочтение данному электролиту.

1.3. Выводы по применению жидких электролитов

В соответствии с проведенным анализом существующих электролитов при выборе электролита, пригодного для создания магниевого ХИТ, следует руководствоваться следующими принципами:

- химическая и электрохимическая стойкость по отношению к электродам (аноду и катоду) при циклировании;
- устойчивость токоотводов по отношению к электролиту и катодно-активному веществу;
- величина «электрохимического окна», т. е. величина потенциала разложения электролита отн. Mg/Mg²⁺ электрода сравнения;
- удельная электропроводность электролита;
- сложность синтеза и распространённость продукта синтеза;
- токсичность продуктов в процессах их синтеза, транспортировки, эксплуатации и сборки аккумулятора, а также экологическая безопасность;
- приблизительный расход веществ при сборке аккумулятора из расчета г/кВт·ч;
- удельная стоимость веществ для сборки одной единицы, малой партии (10–20 шт.) и большой партии (100–200 шт.) изделий (аккумуляторов).

В табл. 4 приводятся характеристики наиболее эффективных жидких электролитов, потенциальных для использования

в промышленных магниевых аккумуляторах. Видно, что имеется 9 типов электролитов с высокой степенью устойчивости, довольно высокой проводимостью и совместимостью к катодно-активному веществу (сера выбрана как кандидат на катодно-активное вещество).

Хлорсодержащие электролиты наиболее просты, дешёвы и сравнительно экологически безопасны (№ 5, 1, 3 и 6). Однако следует отметить их высокую агрессивность по отношению к катодному токоотводу. Только немногие материалы способны противостоять коррозии: хастеллой С, стилит и углерод (графит). Можно также подобрать углепластик с односторонним гальваническим покрытием, например М12Хим.Н6 (или М24Пос12 опл). Возможно также использование титановых сплавов с нитридным, карбидным или силицидным покрытием, хотя нужны испытания таких токоотводов.

Что касается «бор-центричных» электролитов (ВСМ), то их использование будет ограниченным, поскольку часть хлоридов в электролите войдёт в катионную форму $[Mg_2(\mu-Cl_3)(THF)_6]^+$, что вызовет питтинговую коррозию токоотвода, изготовлен-

ного из никеля или стали 12Х18Н10Т, а следовательно, отравит электролит и продукты коррозии неизбежно высадятся на аноде.

Однако при использовании токоотводов, стойких к хлору и хлоридам, электролиты данной серии могут быть использованы.

Электролит на основе карборанов (№ 7) является наиболее устойчивым и некоррозионноактивным по отношению как к катодным токоотводам (включая алюминий), так и к аноду, но его основными недостатками являются:

- а) сложность синтеза (с использованием солей драгметаллов в качестве промежуточных продуктов);
- б) карбораны и их прекурсоры являются крайне токсичными соединениями, требующими очень осторожного с ними обращения, они являются также экологически опасными веществами (1-й класс опасности).

Электролиты под № 8 и № 9 являются значительно менее опасными, чем карбораны. Их токсичность имеет место при синтезе, поэтому необходимо специально оборудованное помещение для синтеза фторорганических соединений. Фторалкоксиалюминаты магния (№ 8) являются менее токсич-

Таблица 4 / Table 4

Характеристики наиболее эффективных жидких электролитов, потенциальных для использования в промышленных магниевых аккумуляторах

Characteristics of the most effective liquid electrolytes, ready for Mg-secondary batteries industrial fabrication

№ п/п	Электролит	Устойчивость (относительно Mg-ЭС)	Проводимость, мСм/см	Сложность синтеза в баллах (1–10)	Токсичность в баллах (1–10)		Экологическая опасность в баллах (1–10)
					продукта	синтеза	
1	$2PhMgCl + AlCl_3 \rightarrow APC$	3.2	1.8	1	3	5	2
2	$3HMDsMgCl + AlCl_3 \rightarrow GEN1$	3.2	6.0	6	2	4	3
3	$2PhMgCl + BPh_3 \rightarrow GEN2$	2.7	Нет данных	3	3	3	5
4	$3PhMgCl + B(C_6F_5)_3 \rightarrow GEN3$	3.7	Нет данных	5	4	7	9
5	$2MgCl_2 + AlCl_3 \rightarrow МАСС$	3.2	2.0	1	1	2	1
6	$4PhMgCl + Al(OPh)_3$	> 4.01	1.2	4	3	3	4
7	$Mg(CB_{11}H_{12})_2$	> 4.0	3.0	10	10	10	10
8	$Mg[(HFIP)_4Al]_2$	> 5.0	6.5	2	6	10	7
9	$MgF_2 + 20[(CF_3)_2CHO]_3B$	> 4.0	1.1	3	8	10	8

ными, обладают большей устойчивостью и менее дороги.

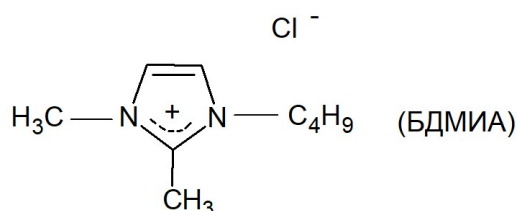
Резюмируя вышесказанное, следует выбрать фторалкоксиалюминатный электролит № 8, т. е. $Mg[(HFIP)_4Al]_2$ в ДМЭ.

1.4. Применение ионных жидкостей в магниевых химических источниках тока

Ионные жидкости (ИЖ) – это легкоплавкие органические соли, которые используют как добавку в электролит, например в литиевый, магниевый или алюминиевый электролиты. ИЖ обеспечивают лучшую растворимость, повышают удельную электропроводность, снижают вязкость, расширяют диапазон рабочих температур ХИТ. В целом ИЖ используют как фоновую добавку.

В [4, 22] описаны наиболее часто используемые виды ИЖ и характер их действия. В [23] описывается целый ряд ИЖ, это в основном четвертично-аммониевые, пиридиниевые и имидазолиевые соли, представляющие собой жидкости при комнатной температуре. В качестве аниона применяют алкоксиалюминаты.

Синтез ИЖ протекает в несколько этапов, исходными веществами являются литий-алюминий-гидрид ($Li[AlH_4]$), гексафторпропанол $[(CF_3)_2CHON]$ и галогенид органического основания (ГОО). По результатам исследования авторов [23], лучшими ГОО является галогенид (хлорид) 1-бутил-2,3-диметилимидазолил (БДМИА):



Характеристики БДМИА $[Al(HFIP)_4]$, где $HFIP \equiv OC(H)(CF_3)_2$ таковы:

$T_{пл} = 0^\circ C$, $T_{крист} = -35^\circ C$, $T_{разл} \geq 150^\circ C$. Вязкость при $25^\circ C$ составила $\mu^{25} = 52.1$ сП, удельная электропроводность $\sigma^{25} = 2.53$ мСм/см. Плотность составляет $\rho = 1.532$ г/см³. Величина диэлектрической

постоянной, рассчитанной двумя методами, составляет 16.8 и 19.0.

Исследования БДМИА⁺HFIP⁻ показали следующее: ИЖ данного типа относится к биологически жёстким соединениям, но безопасна по отношению к биоценозу.

В [2] приводится ряд систем, содержащих в своем составе ионные жидкости, однако точной дозировки ИЖ в составе электролита не приводится. Исключением является работа [23], где при исследовании системы, состоящей из 1.0 М раствора EtMgBr в ТГФ и ИЖ [(N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил) аммония, бис(трифторметансульфонил)имида (DEMETFSI)], найден оптимальный состав 3:1 (EtMgBr:ИЖ) с максимумом электропроводности 7.44 мСм/см.

2. ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ, ПОЛИМЕРНЫЕ И ТВЁРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Попытка увеличить удельные характеристики разрабатываемого ХИТ за счёт уменьшения объёма и массы электролита, а также отказ от использования сепараторов заставляет исследователей искать пути замены традиционных жидких электролитов на твёрдые, полимерные и загущённые (гелеобразные) электролиты.

В обзорной работе [24] даётся подробный анализ систем, потенциальных для использования в качестве полимерных и загущённых электролитов, которые могут найти применение для конструирования и создания перезаряжаемых Mg-ХИТ. В качестве полимерных материалов предлагаются: полиэтиленоксид (ПЭО), полиметилметакрилат (ПММА), полиакрилонитрил (ПАН), всевозможные сополимеры или смеси полимеров, прошедшие ультразвуковую сшивку.

В качестве электролитов рассматриваются: $Mg(ClO_4)_2$, $MgCl_2$, $Mg(CF_3SO_3)_2$ (магния трифлат), $Mg[(CF_3SO_2)_2N]_2$ (магния трифлиimid) с добавкой (или без добавки) ионных жидкостей и пластификаторов. В качестве пластификаторов используются различные растворители, например пропиленкарбонат (ПК), диэтилкарбонат (ДЭК) и дру-

гие. Ключевыми моментами при приготовлении и эксплуатации таких пленок полиэлектролитов являются:

- устойчивость по отношению к катоду и аноду;
- удельная электропроводность;
- число переноса ионов Mg^{2+} ;
- температурный интервал работы источника;
- циклируемость.

В большинстве случаев соли, содержащие ионы ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- и даже $CF_3SO_3^-$, показали малую циклируемость из-за пассивации анода. При выборе материала катода исследователи столкнулись с теми же трудностями, как и при выборе катода с жидкими электролитами.

Автор статьи [24], ссылаясь на ряд публикаций японских исследователей [25, 26], приводит состав гель-полимерного электролита, состоящего из ПЭО-ПММА сополимерной матрицы, содержащей ИЖ: 1-этил-3-метилимидазолий-бис(трифторметилсульфонил)имид (EMITFSI) и растворенной в ней соли магния-бис(трифторметилсульфонил)имид $[Mg(NTf_2)_2]$ или $Mg^{2+}\{[CF_3SO_2]_2N\}_2$. Система, состав которой соответствовал 50 масс.% EMITFSI и 20 мол.% $Mg(NTf_2)_2$, показала самую высокую проводимость $\sigma^{20} = 1.1 \times 10^{-4}$ См/см.

Далее те же авторы ссылаются на другую японскую статью [27], где публикуется состав электролита, состоящего из ИЖ [(N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония, бис(трифторметансульфонил)имид (DEMETFSI)], добавляемой в этилмагнийбромид (EtMgBr), растворенной в ТГФ (в объемном отношении 1:3 соответственно) с удельной электропроводностью $\sigma^{25} = 7.44 \cdot 10^{-3}$ См/см при 25°C. Уточняется, что с использованием вышеприведенного электролита обеспечивается устойчивое циклирование ионов Mg^{2+} .

Другие исследователи независимо друг от друга [28, 29] открыли новый магний-ионпроводящий загущенный электролит, имеющий в своём составе соль магния (три-

флат, $Mg(Tf)_2$), растворенную в ИЖ: 1-этил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат (EMITf), заключенную (загущенную) в полимерную матрицу, состоящую из сополимера поли(винилиденфторида) и гексафторпропилена (PVdF-HFP) способом полива. Образованная таким образом твердая полимерная пленка имела ионную проводимость $\sigma \approx 10^{-3}$ См/см при комнатной температуре с довольно широким «электрохимическим окном» – приблизительно 4 В. Пленка показала отличную электрохимическую характеристику в интервале температур от -30 до +110°C. Однако числа переноса по Mg^{2+} составили всего 0.26.

Авторы публикаций [30, 31] предложили полимерный электролит, полученный способом полива раствора, при котором сначала растворяют совместно полимерную матрицу из полиэтиленоксида и трифторметансульфоната магния в ацетонитриле при комнатной температуре в течение 20 часов при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки: соотношение группы ЭО к $Mg^{2+} \approx 25$. Далее в смесь добавляют ИЖ: (1-этил-3-метилимидазолий трифторметансульфоната (EMITf); смесь выливают в чашку Петри, удаляют растворитель при 50°C в вакууме и, таким образом, получают пленку толщиной 200–300 нм с числом переноса по ионам Mg^{2+} , $t_{Mg}^{2+} \approx 0.45$. Ионная проводимость пленки, содержащей ~50 масс.% ИЖ, равна $\sigma \approx 5.6 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25°C.

Данных по применению твердых электролитов (ТЭЛ) с проводимостью по ионам Mg^{2+} в настоящий момент времени немного. В [1] сообщается, что твердофазные электролиты в основном существуют для разогревных источников тока. Однако имеется одна статья, касающаяся Mg^{2+} -ТЭЛ, работающего при комнатной температуре.

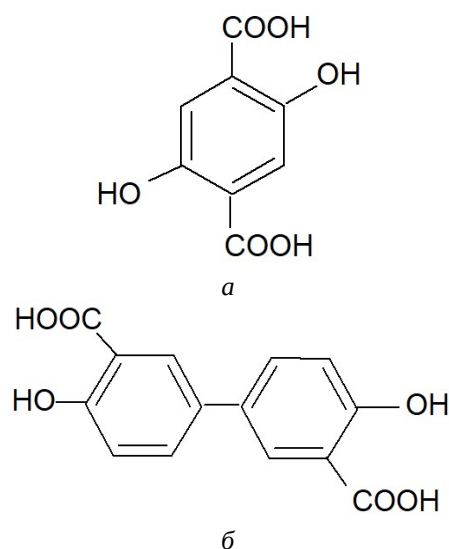
Авторы статьи [32] публикуют новый подход к поиску магний-ионпроводящих электролитов, где довольно высокая проводимость по ионам Mg^{2+} (порядка 0.1–0.25 мСм/см) достигается в системах, представляющих собой сотоподоб-

ную структуру включения, функционирующую по типу «гость–хозяин». Здесь в качестве «гостя» выступают соли магния с анионом, имеющим высокий электрофильный характер: *n*-трифторметанфенолят магния (CF₃-C₆H₄O)₂Mg (ТФФМ), бис-(трифторометансульфонил)имид магния, Mg(TFSI)₂{Mg[(CF₃SO₂)₂N]} и, что самое главное, смесь этих веществ в мольном соотношении 1 : 1.

В качестве «хозяина» выступают соподобные структуры – магниевые соли:

- а) 2.5-диокси-бензол-1.4-дикарбоновой кислоты Mg₂(dobdc),
- б) 4.4'-диоксибифенил-3.3'-дикарбоновой кислоты Mg₂(dobpdc),

структурные формулы которых представлены ниже:



ТЭЛ готовились по следующей технологии: «гости» [ТФФМ и Mg(TFSI)₂] растворялись в триглиме из расчета 0.21 моль Mg₂(OPhCF₃)₂ и 0.46 моль Mg(TFSI)₂ на 1 моль Mg₂(dobpdc) при 80°C, после чего в полученном растворе вымачивали вещество «хозяина» в течение 1 недели при этой же температуре. Полученный состав промывался в триглиме для удаления избытка раствора электролита. Полученный материал подвергался фильтрованию с образованием микрокристаллического порошка.

Диаметр пор Mg₂(dobpdc) составляет 21Å, объём элементарной ячейки – 7279 (Å)³. Измеренная при помощи импедансной спектроскопии удельная электропроводность порошка Mg₂(dobpdc) составила 0,1 мСм/см. Авторы [32] подчёркивают, что количество включенного электролита не влияет на величину проводимости, но при прессовании таблетки ТЭЛ с последующей пропиткой триглимом проводимость увеличивается на 10–15%. На практике содержание электролита в теле «хозяина» составляет 45–55 масс.%. Авторы пришли к выводу, что приготовленный таким образом твёрдый электролит является, по существу, гелеобразным загущенным электролитом, включенным в пористую индифферентную структуру.

3. КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Авторами обзорной статьи [21] даётся анализ поведения токоотводов и нетоководующих конструкций ячейки или аккумулятора по отношению к природе электролита. Согласно полученным данным все Mg²⁺-электролиты следует разделить на три типа:

- 1) электролиты, содержащие галогениды в анионной и катионной форме (типа МАСС);
- 2) электролиты, содержащие галогениды (хлориды) только в катионной форме (типа PhMgCl–Al(OPh)₃ или [Mg₂(μ-Cl₃,ТГФ)]+[AlPh(OPh)₃]);
- 3) электролиты с «несольватированным» ионом магния.

Первый тип электролита агрессивен по отношению как к катодному и анодному токоотводам, так и, возможно, к материалам ячейки (корпусу, крепёжным конструкциям и т. д.). Как правило, только небольшой перечень материалов токоотводов можно использовать при эксплуатации ХИТ с галогенсодержащими ионами. Это сплавы типов хастеллой С и стиллит [33], графит, стеклоуглерод и ряд углепластичных материалов. В конструкции ячейки должны быть исклю-

ченны все коррозионно-активные металлические узлы, включая сталь 12Х18Н10Т.

Второй тип электролита содержит галогениды в катионной части молекулы (например, $[\text{Mg}_2(\mu\text{-Cl}_3)(\text{TГФ})_6]^+$). Коррозионная активность данных электролитов носит медленный и скрытый характер. Например, при перезарядках на катодном токоотводе может возникнуть точечная (питтинговая) коррозия, которая при эксплуатации ячейки (аккумулятора) может привести к появлению инородных ионов в электролите, загрязняя его, и, кроме того, это может привести к контактному высаживанию металлов на поверхности анода.

Оба приведенных вида коррозии являются неприемлемыми при конструировании ячейки (аккумулятора), хотя возможно, что ряд металлов, таких как титан, имеющий нитридное, карбидное или силицидное покрытие, может быть использован при проектировании источников тока второго типа (содержащих галогенид в катионной части молекулы).

Электролиты, в которых магний находится в так называемом «несольватированном» виде, например, на основе карборанов или алкоксисоединений $[\text{Mg}(\text{TГФ})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{ДМЭ})_n]^{2+}$ и т. д., индифферентны по отношению к электродам, токоотводам и материалам ячейки. При эксплуатации ячеек с данными типами электролитов токоотвод может быть выполнен как из нержавеющей стали, так и из алюминия, то же касается и гелеобразных и твердых электролитов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ, ПОЛИМЕРНЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Из проделанного анализа публикаций видно, что среди вышеназванного перечня типов электролитов только загущенные

(гелеобразные и полимерные) электролиты могут найти промышленное применение, поскольку твердые электролиты имеют низкие числа переноса магниевых ионов ($t_{\text{Mg}}^{2+} \leq 0.26$). Что касается загущенных электролитов, то исследования по ним продолжаются, и пока трудно отдать предпочтение какой-либо системе. Хотя, по предварительным данным, можно упомянуть работу японских авторов [34], где найден электролит, состоящий из ионной жидкости [(N,N-диэтил-N-метил, N-(2-метоксиэтил) аммония, бис(трифторметансульфонил)имида (DEMETFSI) с EtMgCl (ТГФ) в отношении 1 : 3 с $\sigma^{25} = 7.44 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Однако данная система может работать только в составе с катодом неорганической природы.

Другая система, предлагаемая авторами [35], тоже располагает обещающими положительными результатами, работающая по типу «гость-хозяин», где в качестве «гостя» выступает соль магния: *n*-трифторметанфенолет $[(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{Mg}]$ и/или бис-(трифторметансульфонил)имид $\{\text{Mg}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]\}$.

В качестве «хозяина» выступают соподобные структуры: магниевые соли одной из выбранных кислот:

- 2,5-диокси-бензол-1,4 дикарбоновой кислоты $[\text{Mg}_2(\text{dobdc})]$;
- 4,4'-диокси-бифенил-3,3'-дикарбоновой кислоты $[\text{Mg}_2(\text{dobpdc})]$. В качестве электролита использовался триглим (G3). После вакуумной сушки формировался, по существу твердый электролит с $\sigma^{25} = 0.1$ мСм/см.

Итак, обнадеживающих данных по применению гелеобразных, полимерных и твердых электролитов для создания перезаряжаемых ХИТ с магниевым анодом пока не существует, хотя работы в этом направлении ведутся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bucur C. B. Challenges of a Rechargeable Magnesium Battery : A Guide to the Viability of this

Post Lithium-Ion Battery. Springer, Switzerland, 2018. 67 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-319-65067-8>

2. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for non-aqueous multivalent secondary batteries : Magnesium and beyond // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11683–11720. <https://www.doi.org/10.1021/cr500049y>
3. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М. : Машиностроение, 1979. 296 с.
4. Liu T., Shao Y., Li G., Gu M., Hu J., Xu S., Nie Z., Chen X., Wang C., Liu J. A facile approach using $MgCl_2$ to formulate high performance Mg^{2+} electrolytes for rechargeable Mg batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 3430–3438. <https://www.doi.org/10.1039/C3TA14825D>
5. Gregory T. G., Hoffman R. J., Winterton R. C. Nonaqueous electrochemistry of magnesium. Applications to energy storage // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137, № 3. P. 775–780. <https://www.doi.org/10.1149/1.2086553>
6. Wan L. F., Perdue B. R., Apblett C. A., Prendergast D. Mg desolvation and intercalation mechanism at the Mo_6S_8 Chevrel phase surface // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 5932–5940. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01907>
7. Doe R. E., Han R., Hwang J., Gmitter A., Shterenberg I., Yoo H., Pour N., Aurbach D. Novel electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 50. P. 243–245. <https://www.doi.org/10.1039/C3CC47866C>
8. Nelson E. G., Brody S. I., Kampf J. W., Bartlett B. M. A magnesium tetraphenylaluminate battery electrolyte exhibits a wide electrochemical potential window and reduces stainless steel corrosion // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 18194–18198. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA04625K>
9. Pour N., Gofer Y., Major D. T., Aurbach D. Structural analysis of electrolyte solutions for rechargeable Mg batteries by spectroscopic means and DFT calculations // *Journal of the American Chemical Society.* 2011. Vol. 133. P. 6270–6278. <https://www.doi.org/10.1021/ja1098512>
10. Carter T. J., Mohtadi R., Arthur T. S., Mizuno F., Zhang R., Shirai S., Kampf J. W. Boron clusters as highly stable magnesium – battery electrolytes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 3173–3177. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201310317>
11. Morris J. H., Gysling H. J., Reed D. Electrochemistry of boron compounds // *Chem. Rev.* 1985. Vol. 85. P. 51–76.
12. Boéré R. T., Kacprzak S., Kessler M., Knapp C., Reibau R., Riedel S., Roemmele T. L., Rühle M., Scherer H., Weber S. Oxidation of closo- $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ to the Radical Anion $[B_{12}Cl_{12}]^{\cdot -}$ and to Neutral $B_{12}Cl_{12}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 549–552. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201004755>
13. Zakharkin L. I. Some recent advances in the chemistry of dicarba-closo-dodecaboranes // *Pure and Applied Chemistry.* 1972. Vol. 29. P. 513–526.
14. Clegg W., Brown D. A., Bryan S. J., Wade K. Preparation and crystal structure of the dicarboranyl magnesium bis(dioxane) adduct $Mg(2-Me-1,2-C_2B_{10}H_{10} \cdot 2C_4H_8O_2)$ // *J. Organomet. Chem.* 1987. Vol. 325. P. 39–46.
15. Beall H. B. Boron clusters as highly stable magnesium-battery electrolytes // *Boron Hydride Chemistry* / ed. E. L. Muetterties. New York : Academic Press, 1975. P. 316–317.
16. Tutusaus O., Mohtadi R., Arthur T. S., Mizuno F., Nelson E. G., Sevryugina Y. V. An efficient halogen-free electrolyte for use in rechargeable magnesium batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. Vol. 54. P. 7900–7904. <https://www.doi.org/10.1002/anie.20142202>
17. Zhang Zh., Cui Z., Qiao L., Guan J., Xu H., Wang X., Hu P., Du H., Li S., Zhou X., Dong S., Liu Z., Cui G., Chen L. Novel design concepts of efficient Mg-ion electrolytes toward high-performance magnesium-selenium and magnesium-sulfur batteries // *Adv. Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 11. P. 1–10. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201602055>
18. Herb J. T., Nist-Lund C. A., Arnold C. B. A fluorinated alkoxyaluminate electrolyte for magnesium-ion batteries // *American Chemical Society. Energy Letters.* 2016. Vol. 1, № 6. P. 1227–1232. <https://www.doi.org/10.1021/acseenergylett.6b00356>
19. Saha P., Datta M. K., Velikokhatnyi O. I., Manivannan A., Alman D., Kumta P. N. Rechargeable magnesium battery : Current status and key challenges for the future // *Progress in Materials Science.* 2014. Vol. 66. P. 1–86. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>
20. Bucur C. B., Gregory T., Oliver A. G., Muldoon J. Confession of a magnesium battery // *J. Phys. Chem. Letter.* 2015. Vol. 6. P. 3578–3591. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01219>
21. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Fervent hype behind magnesium batteries : An open call to synthetic chemists – electrolytes and cathodes needed // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 6. P. 12064–12084. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201700673>
22. Bulut S., Klose P., Huang M.-M., Weingartner H., Dyson P. J., Laurenczy G., Friedrich C., Menz J., Kummerer K., Krossing I. Synthesis of room-temperature ionic liquids with the weakly coordinating $[Al(OR^F)_4]$ anion $[R^F=C(H)(CF_3)_2]$ and the determination of their principal physical properties // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. P. 13139–13154. <https://www.doi.org/10.1002/chem.201000982>
23. Yoshimoto N., Matsumoto M., Egashia M., Morita M. Mixed electrolyte consisting of ethylmagnesiumbromide with ionic liquid for rechargeable magnesium electrode // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 2096–2098. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.073>

24. Pandey G. P., Hashmi S. A. Experimental investigations of an ionic-liquid-based, magnesium ion conducting, polymer gel electrolyte // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 187. P. 627–634. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.112>
25. Yoshimoto N., Tomonaga Y., Ishikawa M., Morita M. Ionic conductance of polymeric electrolytes consisting of magnesium salts dissolved in cross-linked polymer matrix with linear polyether // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1195–1200. [https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00705-2](https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00705-2)
26. Yoshimoto N., Yakushiji S., Ishikawa M., Morita M. Ionic conductance behaviour of polymeric electrolytes containing magnesium salts and their application to rechargeable batteries // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 152. P. 259–266. [https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00308-9](https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00308-9)
27. Morita M., Shirai T., Yoshimoto N., Ishikawa M. Ionic conductance behaviour of polymeric gel electrolyte containing ionic liquid mixed with magnesium salt // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 139. P. 351–355. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.028>
28. Ramesh S., Lu S.-C. Structural, morphological, thermal, and conductivity studies of magnesium ion conducting P(VdF-HFP) – based solid polymer electrolytes with good prospects // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 117. P. 2050–2058. <https://www.doi.org/10.1002/app.32051>
29. Kumar Y., Hashmi S. A., Pandey G. P. Ionic liquid mediated magnesium ion conduction in poly(ethylene oxide) based polymer electrolyte // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 3864–3873. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.035>
30. Pandey G. P., Kumar Y., Hashmi S. A. Ionic liquid incorporated PEO based polymer electrolyte for electrical double layer capacitors : A comparative study with lithium and magnesium systems // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 190. P. 93–98. <https://www.doi.org/10.1016/J.SSI.2011.03.018>
31. Aubrey M. L., Ameloot R., Wiers B. M., Long J. R. Metal-organic frameworks as solid magnesium electrolytes // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 667–671. <https://www.doi.org/10.1039/C3EE43143F>
32. McDonald T. M., Lee W. R., Mason J. A., Wires B. M., Hong C. S., Long J. R. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkaline appended metal-organic framework mmen-Mg₂(dobpdc) // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 7056–7065. <https://www.doi.org/10.1021/ja300034j>
33. Никольский Б. Н., Григоров О. Н., Позин М. Е. Справочник химика : в 6 т. Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1966. Т. 5. 976 с.
34. Deng H. X., Grunder S., Cordova K. E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A. C., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O’Keeffe M., Terasaki O., Stoddart J. F., Yaghi O. M. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks // *Science*. 2012. Vol. 336. P. 1018–1023. <https://www.doi.org/10.1126/science.1220131>
35. Tao Z. L., Xu L. N., Gou X. L., Chen J., Yuan H. T. TiS₂ Nanotube as the cathode materials of Mg-ion batteries // *Chem. Commun.* 2004. Vol. 18. P. 2080–2081. <https://www.doi.org/10.1039/b403855j>

REFERENCES

1. Bucur C. B. *Challenges of a Rechargeable Magnesium Battery. A Guide to the Viability of this Post Lithium-Ion Battery*. Springer, 2018. 67 p. <https://www.doi.org/10.1007/978-3-319-65067-8>
2. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Quest for non-aqueous multivalent secondary batteries : Magnesium and beyond. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11683–11720. <https://www.doi.org/10.1021/cr500049y>
3. Mel’nikov P. S. *Handbook of Electroplating in Mechanical Engineering*. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1979. 296 p. (in Russian).
4. Liu T., Shao Y., Li G., Gu M., Hu J., Xu S., Nie Z., Chen X., Wang C., Liu J. A facile approach using MgCl₂ to formulate high performance Mg²⁺ electrolytes for rechargeable Mg batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 3430–3438. <https://www.doi.org/10.1039/C3TA14825D>
5. Gregory T. G., Hoffman R. J., Winterton R. C. Nonaqueous electrochemistry of magnesium. Applications to energy storage. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 3, pp. 775–780. <https://www.doi.org/10.1149/1.2086553>
6. Wan L. F., Perdue B. R., Aplett C. A., Prendergast D. Mg desolvation and intercalation mechanism at the Mo₆S₈Chevreil phase surface. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5932–5940. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01907>
7. Doe R. E., Han R., Hwang J., Gmitter A., Shterenberg I., Yoo H., Pour N., Aurbach D. Novel electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 50, pp. 243–245. <https://www.doi.org/10.1039/C3CC47866C>
8. Nelson E. G., Brody S. I., Kampf J. W., Bartlett B. M. A magnesium tetraphenylaluminate battery electrolyte exhibits a wide electrochemical potential window and reduces stainless steel corrosion. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 18194–18198. <https://www.doi.org/10.1039/C4TA04625K>
9. Pour N., Gofer Y., Major D. T., Aurbach D. Structural analysis of electrolyte solutions for

- rechargeable Mg batteries by spectroscopic means and DFT calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, pp. 6270–6278. <https://www.doi.org/10.1021/ja1098512>
10. Carter T. J., Mohtadi R., Arthur T. S., Mizuno F., Zhang R., Shirai S., Kampf J. W. Boron clusters as highly stable magnesium – battery electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, pp. 3173–3177. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201310317>
11. Morris J. H., Gysling H. J., Reed D. Electrochemistry of boron compounds. *Chem. Rev.*, 1985, vol. 85, pp. 51–76.
12. Boeré R. T., Kacprzak S., Kessler M., Knapp C., Reibau R., Riedel S., Roemmele T. L., Rühle M., Scherer H., Weber S. Oxidation of closo- $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ to the Radical Anion $[B_{12}Cl_{12}]^{\cdot -}$ and to Neutral $B_{12}Cl_{12}$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, vol. 50, pp. 549–552. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201004755>
13. Zakharkin L. I. Some recent advances in the chemistry of dicarbon-closo-dodecarboranes. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, vol. 29, pp. 513–526.
14. Clegg W., Brown D. A., Bryan S. J., Wade K. Preparation and crystal structure of the dicarbonylmagnesiumbis(dioxane) adduct $Mg(2-Me-1,2-C_2B_{10}H_{10} \cdot 2C_4H_8O_2)$. *J. Organomet. Chem.*, 1987, vol. 325, pp. 39–46.
15. Beall H. B. Boron clusters as highly stable magnesium-battery electrolytes. In: E. L. Muetterties, ed. *Boron Hydride Chemistry*. New York, Academic Press, 1975, pp. 316–317.
16. Tutusaus O., Mohtadi R., Arthur T. S., Mizuno F., Nelson E. G., Sevryugina Y. V. An efficient halogen-free electrolyte for use in rechargeable magnesium batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, pp. 7900–7904. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201422202>
17. Zhang Zh., Cui Z., Qiao L., Guan J., Xu H., Wang X., Hu P., Du H., Li S., Zhou X., Dong S., Liu Z., Cui G., Chen L. Novel design concepts of efficient Mg-ion electrolytes toward high-performance magnesium-selenium and magnesium-sulfur batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, no. 11, pp. 1–10. <https://www.doi.org/10.1002/aenm.201602055>
18. Herb J. T., Nist-Lund C. A., Arnold C. B. A fluorinated alkoxyaluminate electrolyte for magnesium-ion batteries. *J. American Chemical Society. Energy Letters*, 2016, vol. 1, no. 6, pp. 1227–1232. <https://www.doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00356>
19. Saha P., Datta M. K., Velikokhatnyi O. I., Manivannan A., Alman D., Kumta P. N. Rechargeable magnesium battery : Current status and key challenges for the future. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 66, pp. 1–86. <https://www.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>
20. Bucur C. B., Gregory T., Oliver A. G., Muldoon J. Confession of a magnesium battery. *J. Phys. Chem. Letter*, 2015, vol. 6, pp. 3578–3591. <https://www.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01219>
21. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Fervent hype behind magnesium batteries : An open call to synthetic chemists – electrolytes and cathodes needed. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 6, pp. 12064–12084. <https://www.doi.org/10.1002/anie.201700673>
22. Bulut S., Klose P., Huang M.-M., Weingartner H., Dyson P. J., Laurenczy G., Friedrich C., Menz J., Kummerer K., Krossing I. Synthesis of room-temperature ionic liquids with the weakly coordinating $[Al(OR^F)_4]$ anion $[R^F = C(H)(CF_3)_2]$ and the determination of their principal physical properties. *Chem. Eur. J.*, 2010, vol. 16, pp. 13139–13154. <https://www.doi.org/10.1002/chem.201000982>
23. Yoshimoto N., Matsumoto M., Egashia M., Morita M. Mixed electrolyte consisting of ethylmagnesiumbromide with ionic liquid for rechargeable magnesium electrode. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 2096–2098. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.073>
24. Pandey G. P., Hashmi S. A. Experimental investigations of an ionic-liquid-based, magnesium ion conducting, polymer gel electrolyte. *J. Power Sources*, 2009, vol. 187, pp. 627–634. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.112>
25. Yoshimoto N., Tomonaga Y., Ishikawa M., Morita M. Ionic conductance of polymeric electrolytes consisting of magnesium salts dissolved in cross-linked polymer matrix with linear polyether. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, pp. 1195–1200. [https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00705-2](https://www.doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00705-2)
26. Yoshimoto N., Yakushiji S., Ishikawa M., Morita M. Ionic conductance behaviour of polymeric electrolytes containing magnesium salts and their application to rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 152, pp. 259–266. [https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00308-9](https://www.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00308-9)
27. Morita M., Shirai T., Yoshimoto N., Ishikawa M. Ionic conductance behaviour of polymeric gel electrolyte containing ionic liquid mixed with magnesium salt. *J. Power Sources*, 2005, vol. 139, pp. 351–355. <https://www.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.028>
28. Ramesh S., Lu S.-C. Structural, morphological, thermal, and conductivity studies of magnesium ion conducting P(VdF-HFP) – based solid polymer electrolytes with good prospects. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, vol. 117, pp. 2050–2058. <https://www.doi.org/10.1002/app.32051>
29. Kumar Y., Hashmi S. A., Pandey G. P. Ionic liquid mediated magnesium ion conduction in poly(ethylene oxide) based polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 3864–3873. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.035>
30. Pandey G. P., Kumar Y., Hashmi S. A. Ionic liquid incorporated PEO based polymer electrolyte for electrical double layer capacitors : A comparative study with lithium and magnesium systems. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 190, pp. 93–98. <https://www.doi.org/10.1016/J.SSI.2011.03.018>

31. Aubrey M. L., Ameloot R., Wiers B. M., Long J. R. Metal-organic frameworks as solid magnesium electrolytes. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 667–671. <https://www.doi.org/10.1039/C3EE43143F>
32. McDonald T. M., Lee W. R., Mason J. A., Wires B. M., Hong C. S., Long J. R. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkaline appended metal-organic framework mmen-Mg₂(dobpdc). *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, pp. 7056–7065. <https://www.doi.org/10.1021/ja300034j>
33. Nikol'skii B. N., Grigorov O. N., Pozin M. E. *Spravochnik khimika : v 6 t.* [Chemist's Handbook : in 6 vols.]. Leningrad : Khimiya, Leningradskoe otделение Publ., 1966, vol. 5. 976 p. (in Russian).
34. Deng H. X., Grunder S., Cordova K. E., Valente C., Furukawa H., Hmadeh M., Gándara F., Whalley A. C., Liu Z., Asahina S., Kazumori H., O'Keeffe M., Terasaki O., Stoddart J. F., Yaghi O. M. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks. *Science*, 2012, vol. 336, pp. 1018–1023. <https://www.doi.org/10.1126/science.1220131>
35. Tao Z. L., Xu L. N., Gou X. L., Chen J., Yuan H. T. TiS₂Nanotube as the cathode materials of Mg-ion batteries. *Chem. Commun.*, 2004, vol. 18, pp. 2080–2081. <https://www.doi.org/10.1039/b403855j>

Поступила в редакцию 24.01.22; одобрена после рецензирования 21.02.2022; принята к публикации 21.03.2022
The article was submitted 24.01.22; approved after reviewing 21.02.2022; accepted for publication 21.03.2022