

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 70–99

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 70–99

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-70-99>, EDN: TUGMLA

Обзорная статья

УДК 541.136

## ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С МАГНИЕВЫМ АНОДОМ: ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

В. В. Родионов<sup>1</sup>, А. Г. Ничволодин<sup>1</sup>, И. А. Казаринов<sup>2✉</sup>

<sup>1</sup>АО «Электроисточник»

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

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

**Родионов Вячеслав Викторович**, кандидат химических наук, ведущий инженер, [viarodionov@yandex.ru](mailto:viarodionov@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7139-0710>

**Ничволодин Алексей Геннадьевич**, кандидат технических наук, заместитель главного технолога, [nichvolodin@outlook.com](mailto:nichvolodin@outlook.com), <https://orcid.org/0000-0002-4780-4108>

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

**Аннотация.** Статья посвящена исследованию возможности создания химических источников тока с магниевым анодом и является продолжением анализа существующих источников тока с высокими удельными характеристиками. В ней приводятся типы катодно-активных веществ, потенциально возможных для создания химических источников тока с магниевым анодом или анодом на основе интерметаллидов магния.

Дан подробный анализ литературных данных по применению выбранных систем для создания конкурентоспособных химических источников тока, приводятся разрядные и разрядно-зарядные кривые, рассчитаны удельные характеристики приводимых систем. Сделаны необходимые выводы по применению выбранных электрохимических систем с магниевым анодом.

**Ключевые слова:** магниевые ХИТ, синтез и свойства молибден-халькогенидных соединений (фазы Шевреля), окислительно-восстановительные полимеры на основе 1,4-полиантрахинона (свойства и получение), сплавы и интерметаллиды магния

**Для цитирования:** Родионов В. В., Ничволодин А. Г., Казаринов И. А. Химические источники тока с магниевым анодом: электродные материалы и их свойства // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 70–99. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-70-99>, EDN: TUGMLA

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

Review

## The chemical current sources with a magnesium anode: Electrode materials and their properties

V. V. Rodionov<sup>1</sup>, A. G. Nichvolodin<sup>1</sup>, I. A. Kazarinov<sup>2✉</sup>

<sup>1</sup>JSC “Electroistochnik”

205 Rabochaya St., Saratov 410000, Russia

<sup>2</sup>Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

**Vyacheslav V. Rodionov**, [viarodionov@yandex.ru](mailto:viarodionov@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7139-0710>

**Alexey G. Nichvolodin**, [nichvolodin@outlook.com](mailto:nichvolodin@outlook.com), <https://orcid.org/0000-0002-4780-4108>

**Ivan A. Kazarinov**, [kazarinovia@mail.ru](mailto:kazarinovia@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-4858-9614>

**Abstract.** The article is devoted to the study of the possibility of creating chemical current sources with a magnesium anode. The work presents the continuation of the analysis of conventional current sources with high specific characteristics. The article describes the types of cathode-active substances that have potential possibility in making chemical current sources with a magnesium anode or an anode based on magnesium intermetallic compounds.

A detailed analysis of publications on the use of the selected systems for making competitive chemical current sources is given, discharge and discharge-charge curves are presented and the specific characteristics of the studied systems are calculated. The necessary conclusions on the application of selected electrochemical systems with a magnesium anode have been made.

**Keywords:** magnesium batteries, molybdenum chalcogenides (or Chevrel phase) properties, red-ox polymers based on 1,4-polyantraquinones (their properties and production), magnesium alloys and intermetallic compounds

**For citation:** Rodionov V. V., Nichvolodin A. G., Kazarinov I. A. The chemical current sources with a magnesium anode: Electrode materials and their properties. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 70–99 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-70-99>, EDN: TUGMLA

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

## ВВЕДЕНИЕ

К первой четверти XXI века человечество вступило в фазу наиболее исчерпывающего развития технологий: компьютеризацию, робототехнику, создание различных портативных устройств, аэро- и космотехнологию, совершенствование устройств для над- и подводных аппаратов. Освоены гигантские площади под солнечные батареи и ветряки. Все эти достижения неразрывно требуют создания высокоэнергетических устройств в виде химических источников тока (ХИТ) как первого, так и второго рода.

В настоящей время мы зависим от традиционных ХИТ: свинцово-кислотных, никель-кадмиевых, и всё более внедряемых во все сферы деятельности литиевых и литий-ионных ХИТ, без последних невозможна деятельность ни в электромобилях, ни в медицине, ни в космосе. Да, литий является наиболее энергетическим элементом благодаря его малому удельному весу ( $0.531 \text{ г/см}^3$ ), высокому (наивысшему) редокс-потенциалу ( $-3.024 \text{ В}$ ), малому ионному радиусу ( $0.68 \text{ \AA}$ ) и наивысшей удельной энергии по массе ( $3861 \text{ А}\cdot\text{ч/кг}$ ). Литий в ионной форме хорошо циклируется с большинством катодно-активных веществ (КАВ): с оксидами, сульфидами переходных элементов (например,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ti}$ ), а также более сложных химических соединений (например,  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ).

Однако известны и недостатки лития, связанные с его рассеянностью в природе, токсичностью, агрессивностью и высокой ценой. По мере расширения ассортимента и количества приборов с использованием литиевых батарей растёт дефицитность и цена лития, что в конечном итоге влечёт за собой трудности его широкомасштабного использования. И в связи с этим ряд исследователей занялись поиском альтернативы литию.

Как показали предварительные исследования, альтернативу литию найти не просто. Щелочные металлы  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  являются ещё более агрессивными, и поэтому их хранение в элементарной форме составляет основную проблему. Сплавы щелочных металлов также являются весьма активными соединениями. К тому же сплавообразование ведёт к снижению нормального электродного потенциала. Таким образом замена лития на другой щелочной металл заведомо ведёт к тупиковому результату, хотя, справедливости ради, необходимо отметить кое-какие достижения в разработке натрий-ионных ХИТ.

Другое направление – это сравнение характеристик лития со щелочноземельными элементами:  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ . Щелочноземельные металлы уступают по агрессивности щелочным металлам, хотя такие металлы, как  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ , не нашли пока свою нишу в создании альтернативных литию ХИТ. Что касается магния? Имеется ряд разработок по созда-

нию ХИТ первого и второго рода с магниевым анодом (см. нашу публикацию [1]).

Как отмечается рядом исследователей [2, 3], магний имеет примерно такой же ионный радиус, как и литий ( $r_{\text{Mg}}^{2+} = 0.86 \text{ \AA}$ ), довольно высокий отрицательный потенциал ( $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2.37 \text{ В}$  отн. НВЭ), а его объёмная удельная энергия превосходит таковую для лития ( $3833 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$  для магния против  $2046 \text{ А}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$  для лития). Магний лёгкий металл ( $d = 1.74 \text{ г}/\text{см}^3$ ), нетоксичен, недорог и прост в обращении. Но необходимо отметить и ряд недостатков, присущих магнию: по сравнению со всеми щелочными и щелочноземельными элементами ковалентность магния наивысшая, в результате чего все простые соли, такие как  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$ , а также ряд простых солей в координационной анионной форме, например,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , являются малодиссоциированными соединениями. Это было отмечено нами ранее [1]. В этой же работе было показано, что для формирования электролитов, подходящих для использования в магниевых ХИТ, используется ряд фторорганических соединений:  $\text{Mg}[(\text{HFIP})_4\text{Al}]_2$ ,  $\text{Mg}\{\text{FB}[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_3\}_2$ , где  $\text{HFIP} \equiv (\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ ; карбораны  $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ ; продукт реакции между  $\text{PhMgCl}$  и  $\text{Al}(\text{OPh})_3$ , где  $\text{Ph} \equiv \text{C}_6\text{H}_5$ , бис(трифторметансульфонил)имид  $\text{Mg}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$ ; гексаметилдисульфиды  $[\text{Mg}_2(\mu\text{Cl})_3 \cdot 6\text{THF}] \times (\text{HMDSAAlCl})_3$ , где  $\text{THF}$  – тетрагидрофуран, а  $\text{HMDS}$  имеет формулу  $\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_2\text{N}$ ,<sup>-</sup> и ряд других сложноанионных соединений магния, растворённых в ТНФ(ТГФ) и/или в глимах (G1, G2, G3, G4).

В данной статье будет рассмотрен ряд систем с металлическим магнием или его сплавами (интерметаллидами) в качестве анода и соединений неорганического и органического характера в качестве катода. Будет приведена их сравнительная характеристика, методы их синтеза, области их использования и другие сопроводительные данные.

## 1. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Магниевые химические источники тока с кислород- и фторсодержащими компонен-

тами электролита (анионами) при многократном циклировании могут вызывать пассивацию магниевых анодов с образованием нерастворимых в электролите и плохо проводящих плёнок (таких как  $\text{MgO}$  и  $\text{MgF}_2$ ). Во избежание пассивации анода ряд исследователей предлагают использовать не чистый магний в качестве анода, а его сплавы, точнее интерметаллиды.

В работах [2–11] предлагают использовать магниевые сплавы на основе Bi, Sb, Sn, Pb и In, причём лучше всего показали себя сплавы со свинцом и индием. Сплав со свинцом стехиометрического состава  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  получали следующим путём [4]: первоначально получали свинцовый порошок дисперсностью 325 меш (44 мкм) путём напыления свинца на подложку из нержавеющей стали в разряжённой атмосфере аргона ( $3.1 \times 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ ). Затем в перчаточном боксе с сухой аргоновой атмосферой готовился композит из порошкообразного Pb, сажи (Super P carbon black SP, Erachem, Europe) и поливинилиденфторид (PVdF, ПВдФ)  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$  (Kynar® HSV 900, Arkema, Франция) в соотношении 80:10:10 по массе (вероятно, ПВдФ добавлялся в виде его раствора в пирролидоне). Пасту наносили на фольгу из нержавеющей стали, после чего следовала сушка на воздухе при  $120^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Средняя плотность загрузки была  $2.4 \text{ мг}/\text{см}^2$ .

Полученная таким образом композитная подложка затем подвергалась гальваническому покрытию магнием из раствора, содержащего 0.5 М хлорида этилмагния ( $\text{EtMgCl}$ ) с (или без) 0.25 М безводного  $\text{AlCl}_3$  (99.985% чистоты от Sigma Aldridge, не содержащего ингибитора) в ТГФ (содержание влаги не более 2 ppm). После чего в ячейке с магниевым анодом следовало циклирование при скоростях C/40, C/50 или C/100 между 5 и 250 мВ относительно магниевых электродов сравнения ( $\text{Mg}-\text{ЭС}$ ) при  $60^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 показана кривая напряжение – ёмкость двухэлектродной ячейки Pb/Mg в 0.5 М электролите  $\text{EtMgCl}$  ( $\text{EtMgCl} + \text{AlCl}_3$ , 2:1) в ТГФ при скорости C/50 при  $60^\circ\text{C}$ . Из рисунка следует, что в напыленные

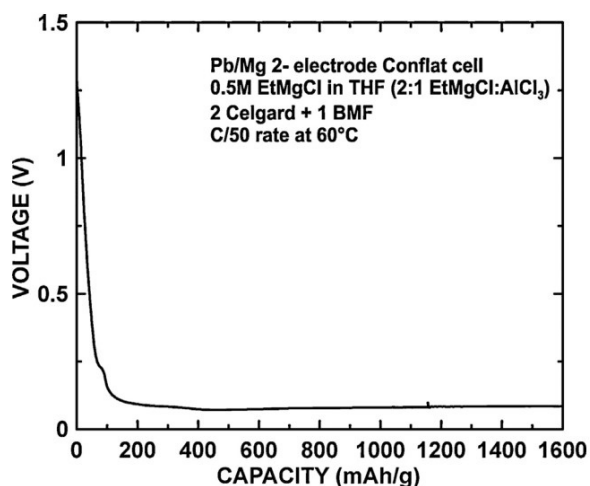
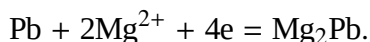


Рис. 1. Кривая заряжения двухэлектродной Pb/Mg ячейки в 0.5M растворе электролита EtMgCl + AlCl<sub>3</sub> (2 : 1) в ТГФ при скорости C/50 при 60°C [4]

Fig. 1. The charging curve of the two-electrode Pb/Mg cell in the 0.5M electrolyte solution EtMgCl + AlCl<sub>3</sub> (2 : 1) in THF at the rate of C/50 at 60°C [4]

пленки Pb обратимо электрохимически внедряется магний в электролитах на основе Гриньяра. Кривая напряжение – емкость показывает одно плато около 125 мВ по отношению к Mg-ЭС, что соответствует образованию Mg<sub>2</sub>Pb. Последнее подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2). Внедрение магния в Pb-электрод на различных стадиях его формирования происходит по реакции



Установлено, что Pb образует с Mg сплав с самой высокой плотностью энергии, с самым низким напряжением и самой высокой объемной емкостью среди всех сплавов Mg.

На рис. 3 представлены результаты циклирования этих ячеек при скорости C/40 при 60°C, из которого следует хорошая циклическая обратимость исследуемой электрохимической системы.

При осаждении/растворении магния применялся трёхслойный сепаратор, составленный из двух стекловолоконных слоёв (Celgard) и внутреннего слоя из полиэтиленового полотна (BMF). Обратимость интеркаляции-деинтеркаляции магния в напыленные свинцовые электроды составляет около 450 мА·ч/г. Это немного меньше теоре-

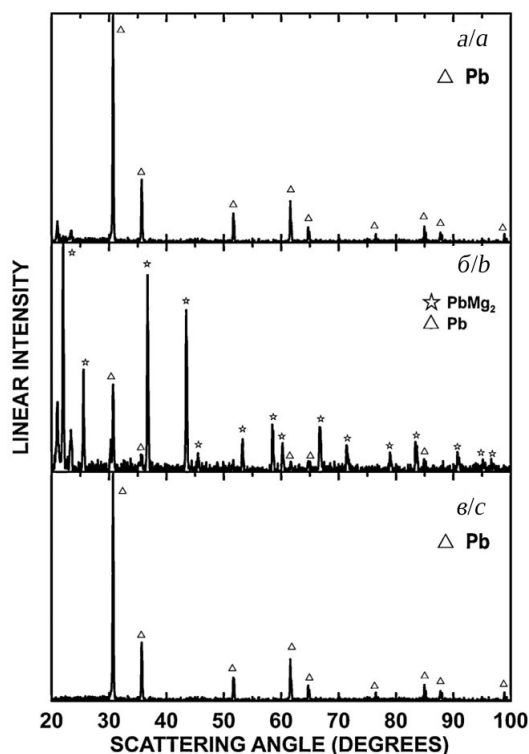


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы напыленного пленочного Pb-электрода: *a* – полностью заряженного, затем разряженного (без магния); *b* – после разряда до 5 мВ, а затем заряженного до 0.25 В (после внедрения магния); *c* – исходного напыленного свинцового электрода [4]

Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of the deposited Pb film electrode: *a* – fully charged, then discharged (without magnesium); *b* – after discharging to 5 mV, and then charged to 0.25 V (after adding magnesium); *c* – initial sputtered lead electrode [4]

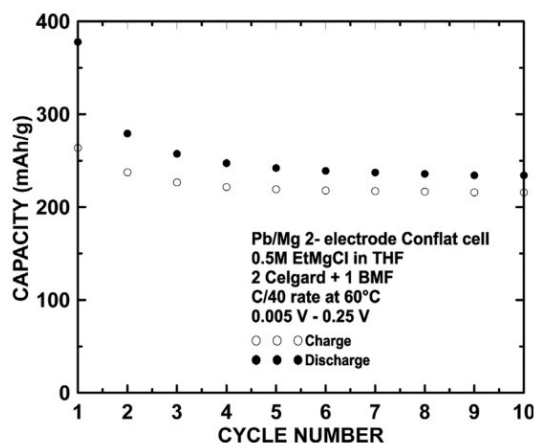


Рис. 3. Результаты циклирования Pb/Mg ячеек со скоростью C/40 при 60°C в диапазоне напряжений от 0.005 до 0.25 В [4]

Fig. 3. The results of cycling Pb/Mg cells at the rate of C/40 at 60°C in the voltage range from 0.005 to 0.25 V [4]

тической емкости для образования  $Mg_2Pb$  (517 мА·ч/г). После тринадцатого цикла разряд-заряд композитный анод был сформирован: объёмная ёмкость анода составила 2300 А·ч/дм<sup>3</sup>, что в три раза больше, чем у графита в литий-ионном элементе и является самым высоким объёмным значением емкости для магниевых сплавов.

В [5] приводится способ приготовления интерметаллида на основе индия, соответствующего стехиометрической формуле  $MgIn$ . Сплав получали механическим способом: путём перемалывания исходных порошков: 1–1.5 г индия (20 меш  $\equiv$  0.42 мм диаметра) и магния (20–230 меш, 0.046–0.44 мм) в шаровой мельнице в инертной атмосфере аргона в течение 5 ч.

Порошки проверялись на рентгеновском дифрактометре (PANalytical, Великобритания) и сканирующей электронной спектроскопией (СЭС), а также на микроскопе (Hitachi S-4800, Япония) и направлялись на приготовление анодной массы.

Полученные порошки  $In$  и  $MgIn$  смешивались с 9 мас. % сажи, 9 мас. % угольных волокон, полученных путём кристаллизации (роста) из пара (VGCF<sup>TM</sup>-H, Showa Denko К.К., Япония), 12 мас. % ПВДФ (Solef® 5130 PVDF, Solvey, Бельгия). В смесь добавлялся жидкий N-метил-2-пирролидон (NMP, 99%, Sigma Aldrich, США) до кашицеобразного состояния. Кашицу помещали в шаровую мельницу, перемешивали в течение часа и наносили на медную фольгу. Полученный образец электрода подсушивался при комнатной температуре в течение 24–48 ч, затем в вакууме при 80°C в течение нескольких часов, после чего электрод переносился в перчаточный бокс. Магний наносили в перчаточном боксе, используя Mg-диск в качестве анода в ячейке типа Swagelok с сепарационной перегородкой из боросиликатного стеклянного полотна типа Whatman CF/A. Электролит для покрытия магнием представлял собой смесь 2.0 М раствора хлорида этилмагния ( $EtMgCl$ ) в ТГФ и хлорида диэтилалюминия ( $Et_2AlCl$ ), смоченного безводным ТГФ. Окончательная кон-

центрация «органоллюминатного» комплекса ( $EtMgCl - Et_2AlCl$ ) была равной 0.35 моль/л.

Электроосаждение магния проводилось при комнатной температуре при помощи потенциостата BioLogic между 0.00 и 0.80 В отн. Mg-ЭС при циклировании со скоростью C/100. Удельная ёмкость осаждённого Mg была равна 425 мА·ч/г.

На рис. 4 представлены результаты электрохимических испытаний композитных электродов на основе индия и магния.

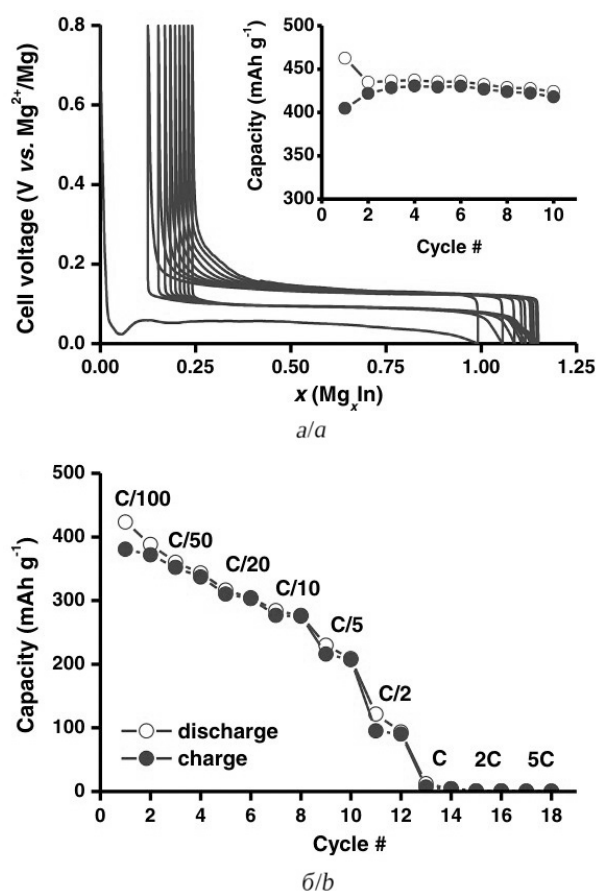


Рис. 4. Гальваностатическое циклирование при C/50 и соответствующая эволюция емкости (а) и испытание электрода на основе индия на скорость заряд-разряда (б) [5]

Fig. 4. Galvanostatic cycling at C/50 and the corresponding capacity evolution (a), and testing of indium-based electrode for charge-discharge rate (b) [5]

Содержание индия в сплаве колебалось от 44 до 59 ат.%, что соответствовало присутствию трёх фаз:  $\beta_1$  ( $\approx Mg_3In$ ),  $\beta_2$  ( $\approx Mg_2In$ ) и  $\beta_3$  ( $\approx Mg_5In_2$ ).

Таким образом, в качестве анодных материалов для перезаряжаемых Mg-ХИТ изучены как чистый магний, так и его сплавы с Sn, Bi, Pb и In. Использование чистого магния ограничено ввиду его агрессивности по отношению к целому ряду электролитов. Использование интерметаллидов предпочтительно, поскольку они обладают лучшей циклируемостью и менее агрессивны по отношению к многим электролитам. Из перечисленных интерметаллидов лучшие характеристики показал магниевый сплав на основе свинца с предельной формулой  $Mg_2Pb$ .

## 2. КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С МАГНИЕВЫМ АНОДОМ

### 2.1. Фаза Шевреля в качестве катодного материала

В отличие от литиевых источников тока, для которых существует масса циклируемых катодно-активных веществ (КАВ), для магниевых ХИТ известны лишь единицы.

Что касается перезаряжаемых магниевых ХИТ, то здесь прежде всего в качестве катодного материала необходимо привести хорошо изученную фазу Шевреля (ФШ) – это халькогенид молибдена с формулой  $Mo_6T_8$  (или  $Mo_3T_4$ ), где T может быть S, Se, Te или их смеси.

Фаза Шевреля имеет уникальную кристаллическую структуру (рис. 5), в которой группы атомов молибдена  $Mo_6$  составляют октаэдрический кластер, внедрённый в квазикубическую структуру, содержащую атомы халькогена в узлах решетки. Из-за сил отталкивания между положительными (в  $Mo$  кластере) и отрицательными (S или Se) ионами в решётке ФШ образуются пустоты, заполняемые другими ионами (преимущественно  $Cu^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ). Внедрённая ФШ имеет формулу  $M_xMo_6T_8$ , где  $M = Cu^{2+}$  или  $Mg^{2+}$ ,  $T = S, Se$  (или  $Te$ ), или их смесь.

В [6–8] подробно описывается электрохимические характеристики этих фаз, способы их синтеза, а также расчётные и экспериментально определенные удельные характеристики.

#### 2.1.1. Методы синтеза фазы Шевреля

Существует несколько методов синтеза фазы Шевреля. Авторами изобретения [6] приводится один из распространённых методов синтеза фазы Шевреля. Готовится смесь из размельчённых порошков элементарных веществ высокой степени чистоты: серы, молибдена и меди в стехиометрическом соотношении 4 : 3 : 1. После интенсивного перемешивания смесь помещали в кварцевую ампулу, откачивали воздух до  $10^{-5}$  торр (мм рт. ст.), после чего ампулу подвергли многократной термообработке. Ампулу

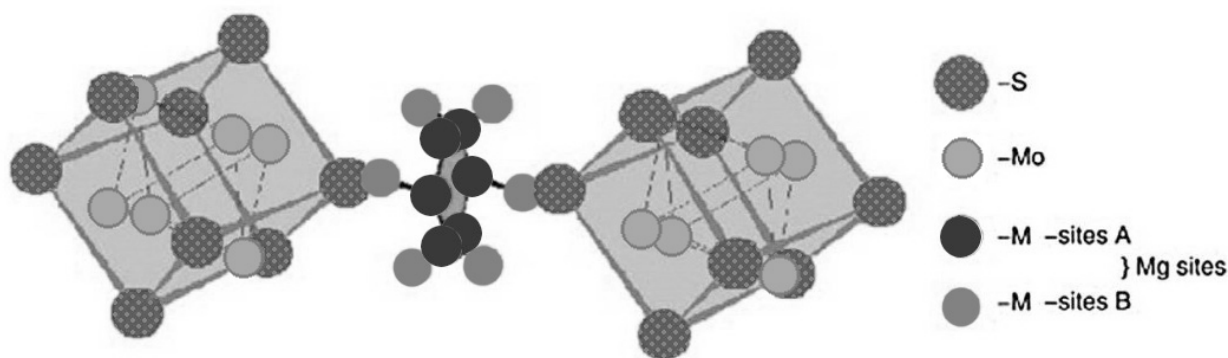


Рис. 5. Кристаллическая структура фазы Шевреля ( $Mg_xMo_6S_8$ ), используемой в качестве материала положительного электрода, с указанием 12 мест для внедрения ионов  $Mg^{2+}$ , приходящихся на одну структурную единицу фазы Шевреля [8]

Fig. 5. The crystal structure of the Chevrel phase ( $Mg_xMo_6S_8$ ) used as the material for the positive electrode, indicating 12 sites for the incorporation of  $Mg^{2+}$  ions per structural unit of the Chevrel phase [8]

помещали в печь, температуру поднимали со скоростью 400 град/ч до 450°C с выдержкой в 24 ч. Затем вновь поднимали со скоростью 400 град/ч до 700°C с последующей выдержкой при этой температуре в течение 24 ч. Следующим этапом температуру поднимали до 1050°C со скоростью подъёма 120 град/ч, выдерживали её в течение 48 ч. После такой термообработки ампулу с печью охлаждали до комнатной температуры со скоростью 120 град/ч.

Охлаждённую ампулу вскрывали, содержимое измельчали до тонкого порошка пестиком в ступке. Полученный порошок приблизительного состава  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  смешивали со смесью порошков сажи с тефлоном, увлажняли одномолярным раствором  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в ацетонитриле (АН). Наносили на сетку из нержавеющей стали и подвергали вакуумной сушке в течение 24 часов.

Затем электрод подвергали предварительной электрохимической обработке в растворе 1М  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  в ацетонитриле. Деинтеркаляцию ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  выполняли гальваностатическим методом, в течение которой регулировали верхний предел потенциала.

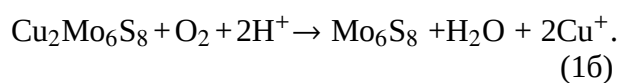
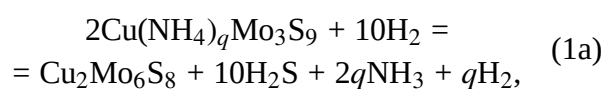
После тщательной промывки в АН и последующего высушивания электрода систему  $\text{Mg}|\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ , 1М раствор в АН| циклировали относительно эталонного электрода  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  между  $-1.6$  и  $0.01$  В с основным пиком окисления при  $-1.219$  В и соответствующим пиком восстановления при  $-1.41$  В относительно  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -электрода. Заряд, соответствующий интеркаляции-деинтеркаляции, составил 71 и 72 мА·ч/г соответственно. Расчёт показал, что состав фазы Шевреля имели следующую общую формулу:  $\text{Cu}_{0.13}\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ , где  $x = 1.09-1.12$ . При этом была отмечена стабильная циклируемость в течение многих циклов [4].

Авторы статьи [8] приводят другую методику синтеза фазы Шевреля. Согласно ей для синтеза фазы Шевреля стехиометрической формулы  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$  смешивают порошки тетратиомолибдата аммония

$[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$  и безводного хлорида меди (II) ( $\text{CuCl}_2$ ). В полученную смесь вводят N,N-диметилформамид (ДМФА/DMF), после чего кашицу подогревают в инертной атмосфере ( $\text{N}_2$ ) при температуре 90°C в течение 6 часов. При этом протекает реакция, и смесь приобретает кроваво-красную окраску (темно-красную). Далее отфильтровывают осадок и, по возможности быстро, к фильтрату добавляют ТГФ в объёмном отношении 1:5, при этом выпадает чёрный осадок. Осадок выдерживают несколько часов (приблизительно 16 часов), затем отфильтровывают, промывают последовательно ТГФ и метанолом и сушат в течение 16 часов при комнатной температуре. Образующуюся твёрдую массу размалывают и подвергают термообработке при 1000°C в течение 5 часов в атмосфере, составленной из смеси газов аргона и 6.5% водорода марок о.с.ч. При этом идёт формирование фазы Шевреля состава  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Далее, после измельчения образца, медь выщелачивают из состава фазы Шевреля. Для этого измельчённый порошок медьсодержащей фазы Шевреля помещают в водный раствор 6М  $\text{HCl}$  и осуществляют барботаж взвеси кислородом в течение 8 часов при комнатной температуре.

Уравнения реакции следующие:

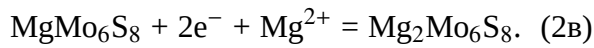
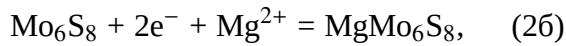
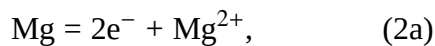


Полученный образец фазы Шевреля подвергали рентгеноструктурному анализу и электрохимическому исследованию. Электрохимические испытания включали в себя: а) электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС/EIS) в диапазоне частот 0.01 Гц – 100 кГц (с амплитудой 5 мВ) и б) ВАХ между 0.5–1.7 В со скоростью развертки потенциала 0.01 мВ/с. Все испытания ячеек с фазой Шевреля проводили в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой (MBraun Inc., США) с содержанием кислорода и влаги менее 0.1 ppm. В качестве

противоэлектрода использовалась магниевая фольга, а в качестве электролита – 0.4 М раствор системы 2(PhMgCl)-AlCl<sub>3</sub> в ТГФ.

### 2.1.2. Электрохимические свойства фаз Шевреля

На рис. 6 представлены электрохимические свойства серусодержащей фазы Шевреля при циклировании [2]: показан ступенчатый механизм обратимого внедрения ионов Mg<sup>2+</sup> в Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> с двумя предельными значениями «х» в Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> по реакциям:



Из рис. 6 видно, что удельная ёмкость на первом цикле составила 120 мА·ч/г, а на остальных циклах (2-й–3000-й циклы) – 100 мА·ч/г. На первом цикле получена максимальная теоретическая ёмкость (2 атома магния на Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>), в то время как при последующих циклах около 20% ионов магния «застревают» в фазе Шевреля.

На рис. 7, а представлена хронопотенциометрическая кривая внедрения Mg<sup>2+</sup> в фазу Шевреля, а на рис. 7, б – данные рентгеноструктурного анализа (XRD) образцов электродов на различных стадиях внедрения ионов Mg<sup>2+</sup> в фазу Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> при x = 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4) и 2 (5) (б) [2]

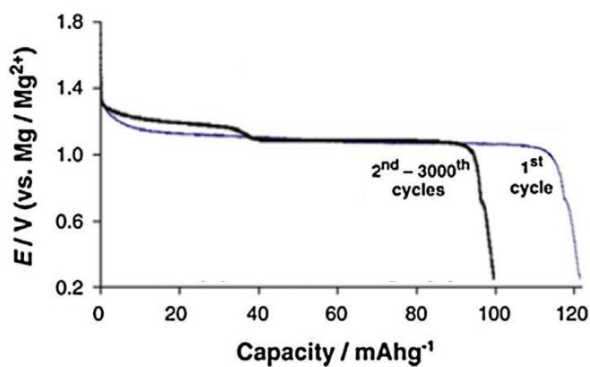


Рис. 6. Кривые зависимости напряжение-ёмкость для первого и последующих циклов (2-го–3000-го) обратимого гальваностатического внедрения магния в фазу Шевреля при комнатной температуре [2]

Fig. 6. Voltage-capacity curves for the first and subsequent cycles (2nd–3000th) of reversible galvanostatic incorporation of magnesium into the Chevrel phase at room temperature [2]

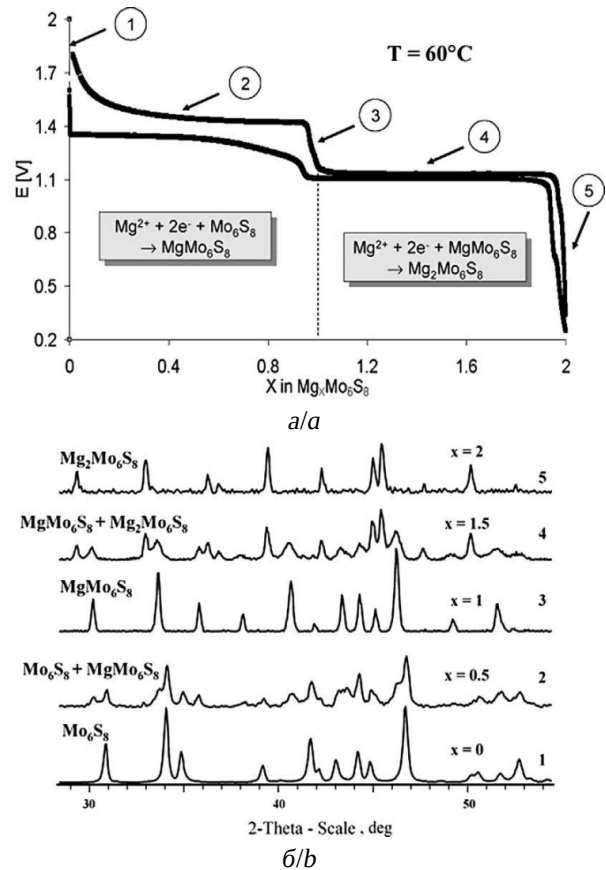


Рис. 7. Хронопотенциометрическая кривая внедрения Mg<sup>2+</sup> в фазу Шевреля (а) и данные рентгеноструктурного анализа (XRD) образцов электродов на различных стадиях внедрения ионов Mg<sup>2+</sup> в фазу Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> при x = 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4) и 2 (5) (б) [2]

Fig. 7. Chronopotentiometric curve of Mg<sup>2+</sup> incorporation into the Chevrel phase (a) and the data from X-ray diffraction analysis (XRD) of electrode samples at various stages of incorporation of Mg<sup>2+</sup> ions into the Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> phase at x = 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4) and 2 (5) (b) [2]

образцов электродов в форме Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> с различным содержанием магния в фазе Шевреля (x = 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4) и 2 (5)). Максимумы на шкале углов Брэгга (2θ) соответствуют ступеням на хронопотенциометрической кривой, связанным с образованием Mg-внедрённых фаз Шевреля и обозначающим соответствующие изменения параметров кристаллической ячейки при одновременном присутствии двух фаз [Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> и Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>].

На рис. 8 показан типичный вид циклических вольтамперограмм электрохими-



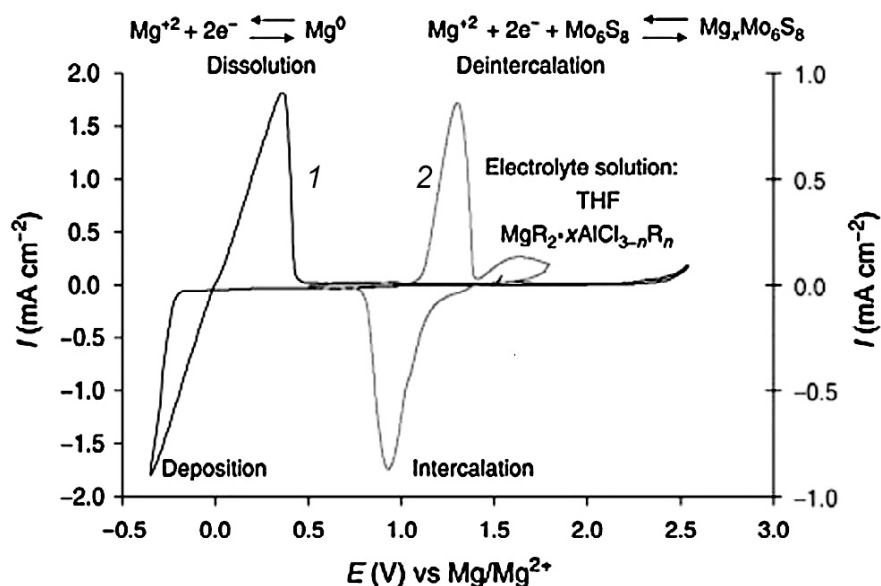


Рис. 8. Типичный вид циклических вольтамперограмм электрохимических процессов обратимого растворения-осаждения магниевого электрода (1) с платиновым электродом со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с и внедрения ионов  $Mg^{2+}$  в фазу Шевреля (2) в 0.25M растворе  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  в ТГФ со скоростью развертки потенциала 0.005 мВ/с [2]

Fig. 8. Typical cyclic voltammograms of electrochemical processes of reversible dissolution-deposition of a magnesium electrode (1) with a platinum electrode with the potential sweep rate of 20 mV/s and the introduction of  $Mg^{2+}$  ions into the Chevrel phase (2) in the 0.25M solution of  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  in THF with the potential sweep rate of 0.005 mV/s [2]

ческого процесса обратимого внедрения ионов  $Mg^{2+}$  в фазу Шевреля [2]. Вольтамперограмма 1 получена в 0.25M растворе  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  в ТГФ с платиновым электродом со скоростью 20 мВ/с. Вольтамперограмма 2 получена при обратимом внедрении  $Mg^{2+}$  в  $Mo_6S_8$  в указанном выше электролите; скорость развертки потенциала 0.005 мВ/с.

Авторы [2, 3] приводят данные циклирования ячейки, составленной из магниевого анода, стекловолоконного сепаратора, пропитанного Mg-электролитом, представляющим собой раствор  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  в ТГФ (0.25 моль/л), и катода, полученного прессованием порошков ФШ (325 меш), сажи в качестве электропроводной добавки (10 мас.%) и пластификатора – ПВДФ (PVdF), растворённого в N-метилпирролидоне (NMP) (10 мас. %).

Циклирование велось со скоростью С/8. Величина плотности тока составила

$\pm 1.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{зар} = 1.8 \text{ В}$ , количество циклов > 2585.

При разряде ячейки  $Mg||Mg_xMo_6S_8$  наблюдаются два четких плато при  $U_{1разр} = 1.15 \text{ В}$  и  $U_{2разр} = 1.09 \text{ В}$ . Величина  $x$  приближается к 2, причем при частичной замене серы на селен, при  $Mg_xMo_6Se_yS_{8-y}$  ( $y = 1, 2$ ), значение  $x$  близко к стехиометрическому значению ( $x = 2$ ).

Частичная замена S на Se дает следующие преимущества:

- 1) увеличивается удельная емкость с 75 до 100 мА·ч/г с увеличением значения  $x$  от 1.6 до 1.75;
- 2) увеличиваются токи разряда, поскольку снижается удельное сопротивление катодной активной массы за счёт кристаллографических нарушений. Однако при этом незначительно снижается напряжение разряда  $Mg_xMo_6S_6Se_2$  второй ступени, которое составляет приблизительно 1.0 В.

Авторы [9] приводят данные циклирования ФШ ( $Mg_xMo_6S_8$ ) в электролите: 0.25 М растворе  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  в ТГФ при различных температурах. Ими показано, что в интервале температур от  $-20$  до  $+80^\circ C$  НРЦ изменяется в пределах 1.0 и 1.3 В. При разрядных токах, лежащих в пределах 0.1–1.0 мА/см<sup>2</sup>, потери ёмкости не превышали 15%; коэффициент использования катодной активной массы выше 90%. Коэффициент использования циклируемой анодной массы в этих условиях приближается к 100%. Следует отметить, что катодная активная масса содержала пассивирующие добавки (5 мас.%), препятствующие коррозии катодного токоотвода. Полученная удельная ёмкость составила около 122 мА·ч/г, что значительно выше аналогичной величины для никель-кадмиевых аккумуляторов (60 мА·ч/г) и свинцово-кислотных аккумуляторов (40 мА·ч/г).

### 2.1.3. Синтез селено-замещенных фаз Шевреля

Синтез селено-замещённой ФШ осуществляется в довольно жёстких условиях и сам процесс является сложным, многостадийным и, как следствие, достаточно затратным. Исходным веществом для синтеза являются тонкодисперсные порошки (размерами 100–300 нм)  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ , а также металлические медь и молибден. Состав порошков отвечает стехиометрическому составу  $Cu_{2.5}Mo_6S_{8-y}Se_y$  (где  $y = 1$  или  $2$ ) [3, 8]. Для получения порошков исходные вещества смешиваются в инертной атмосфере и перемалываются в течение не более 5 мин для того, чтобы не произошла аморфизация. Аргоновая (инертная) атмосфера необходима, чтобы исключить окисление. Смесь порошков загружают в кварцевую ампулу, вакуумируют её и подвергают термообработке при  $1150^\circ C$ . Вся обработка занимает 7 суток, причём дважды за обработку необходим перегрев до температуры  $1250^\circ C$  в течение 30 ч.

Синтез наноразмерного порошка  $Cu_{2.5}Mo_6S_{8-y}Se_y$  ( $y = 1, 2$ ) можно проводить в атмосфере аргона в капсуле из нержавя-

ющей стали, изготовленной фирмой Swagelok® (США), снабжённой двумя винтовыми пробками (3/4").

В [2] описан синтез серно-селенистой фазы Шевреля  $Mo_6S_{8-y}Se_y$  (ССФШ). Данный синтез осуществлялся, исходя из стехиометрической формулы  $Cu_{2.5}Mo_6S_{8-y}Se_y$ , а именно: исходя из стехиометрии, смешиваются порошки  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $Mo$  и  $Cu$ . После тщательного смешения порошков смесь помещается в кварцевую ампулу, её вакуумируют, запаивают и помещают в печь. Поднимают температуру до  $1150^\circ C$ . По достижении данной температуры ампулу выдерживают при  $1150^\circ C$  в течение 7 суток, причём дважды за всё время прогрева температуру поднимают до  $1250^\circ C$  и выдерживают при ней в течение 30 часов. Капсула для термообработки представляла собой патрубок из нержавеющей стали, имеющий две резьбовые пробки по 3/4 дюйма каждая (с дюймовой резьбой диаметром 19 мм). Перед заглушкой капсула продувалась аргоном (о.с.ч.). Вся термообработка проводилась в печи, начиная с  $900^\circ C$  со скоростью нагрева 2 град/мин и, после достижения  $900^\circ C$ , данная температура выдерживалась в течение 16 часов, затем нагрев возрастал до  $1150^\circ C$ . За термообработкой следовало постепенное охлаждение до комнатной температуры.

Полученный порошок подвергают химической обработке, заключающейся в вымачивании порошка в 6М растворе  $HCl$  при комнатной температуре в течение 2 суток при постоянном барботаже воздухом. В процессе данной обработки медь вымывается из образованной фазы в виде  $Cu^{2+}$  до состава, соответствующего формуле  $Cu_{(0,050,1)}Mo_6S_{8-y}Se_y$ . Небольшой остаток меди в кластере не мешает циклированию, а, напротив, делает его эффективнее.

После химической обработки порошок отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают водой и сушат в печи (сушильном шкафу) при  $120^\circ C$ . Полученный образец  $Mo_6S_{8-y}Se_y$  подвергают циклированию со скоростью сканирования 0.005 В/с в ин-

тервале напряжений между 0.95 и 1.5 В. Зарядно-разрядная кривая состоит из трёх пар катодных и анодных пиков с удельной ёмкостью приблизительно 100 мА·ч/г при скорости  $\approx C/6$  и приблизительно 75 мА·ч/г при скорости  $\approx C/5$ , что подтверждает работоспособность медьсодержащей фазы Шевреля.

По данным [3], ячейка Mg/DCC/Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (где DCC представляет собой комплекс, составленный из MgCl<sub>2</sub> и AlEtCl<sub>2</sub> в ТГФ (см. подробнее в [1])) проработала 4000 циклов со скоростью C, при этом удельная ёмкость составила 100 мА·ч/г, а  $U_{\text{раб}} = 1$  В.

На рис. 9, а показана циклическая вольтамперограмма, отражающая устойчивый характер обратимости внедрения ионов Mg<sup>2+</sup> в фазу Шевреля, с пиками, соответствующими интеркалированию (1.17 В) и деинтеркалированию (1.05 В) ионов магния. Внедрённая фаза Шевреля соответствует формуле Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>, где  $0 < x < 2$ .

На рис. 9, б показаны зависимости удельной ёмкости и кулоновской эффективности от числа заряд-разрядных циклов Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-катода, циклируемого постоянным током приблизительно 20 мА/г (C/6)

в интервале потенциалов 0.5–15 В в электролите типа DCC.

Первый цикл соответствует 116 мА·ч/г и 104 мА·ч/г для ёмкости разряда и заряда соответственно с потерей ёмкости на 10.3% (или КПД по ёмкости приблизительно 89.7%). Однако последующие циклы (вплоть до 50-го цикла) система показала устойчивое циклирование с КПД по ёмкости, соответствующей 95%.

На рис. 10, а показаны кривые заряда-разряда Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-электрода постоянным током 20 мА/г (C/6) для 1-, 2-, 25- и 50-го циклов; отмечено постоянство  $U_{\text{разр}}$  и  $U_{\text{зар}}$  при  $\approx 0.9$  и  $\approx 1.2$  В соответственно.

Для более детальной фиксации пиков внедрения и извлечения ионов Mg<sup>2+</sup> была построена зависимость дифференциальная ёмкость (dQ/dV) – напряжение (рис. 10, б). В результате были получены следующие результаты: пик разряда 0.92 В и пик заряда 1.17 В соответственно. Однако, начиная со второго цикла, разрядный пик смещается в положительную сторону (1.10 В).

Подробный анализ кривых, представленных рис. 10, а и рис. 10, б, показал, что

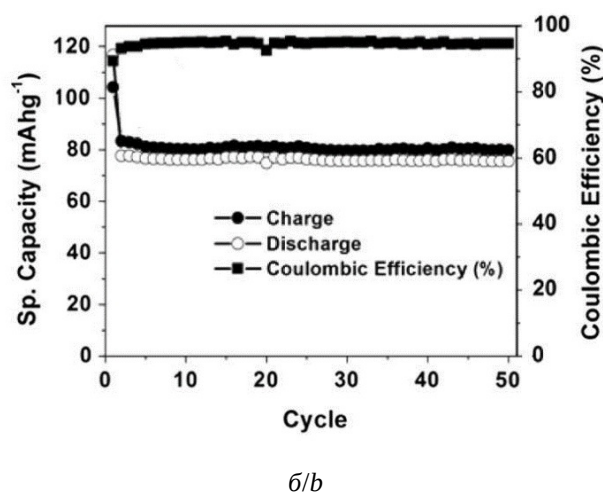
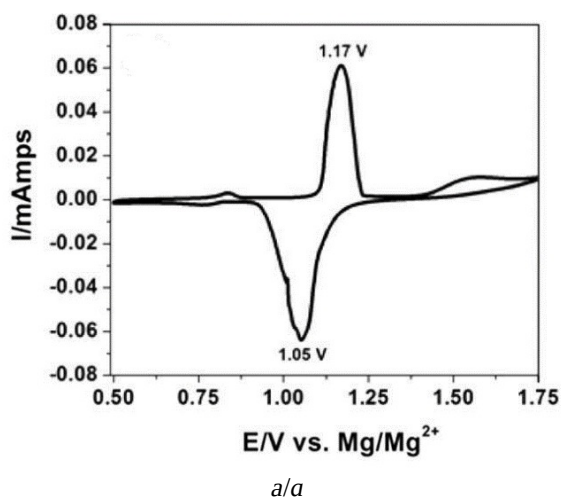


Рис. 9. Типичная циклическая вольтамперограмма Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-электрода, содержащего  $\approx 3.92$  мг/см<sup>2</sup> активного материала, нанесённого на графитовую фольгу, показавшая стабильную циклируемость (скорость развертки 0.01 мВ/с) (а); зависимости удельной ёмкости и кулоновской эффективности от числа циклов заряд-разряда Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-катода, циклируемого постоянным током 20 мА/г (C/6) в интервале потенциалов 0.5–15 В (б) [3]

Fig. 9. Typical cyclic voltammogram of the Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> electrode containing  $\approx 3.92$  mg/cm<sup>2</sup> of active material deposited on the graphite foil, showing stable cycling (the sweep rate being 0.01 mV/s) (a); dependences of the specific capacitance and the Coulomb efficiency on the number of charge-discharge cycles of the Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> cathode cycled by the direct current of 20 mA/g (C/6) in the potential range of 0.5–1.5 V (b) [3]

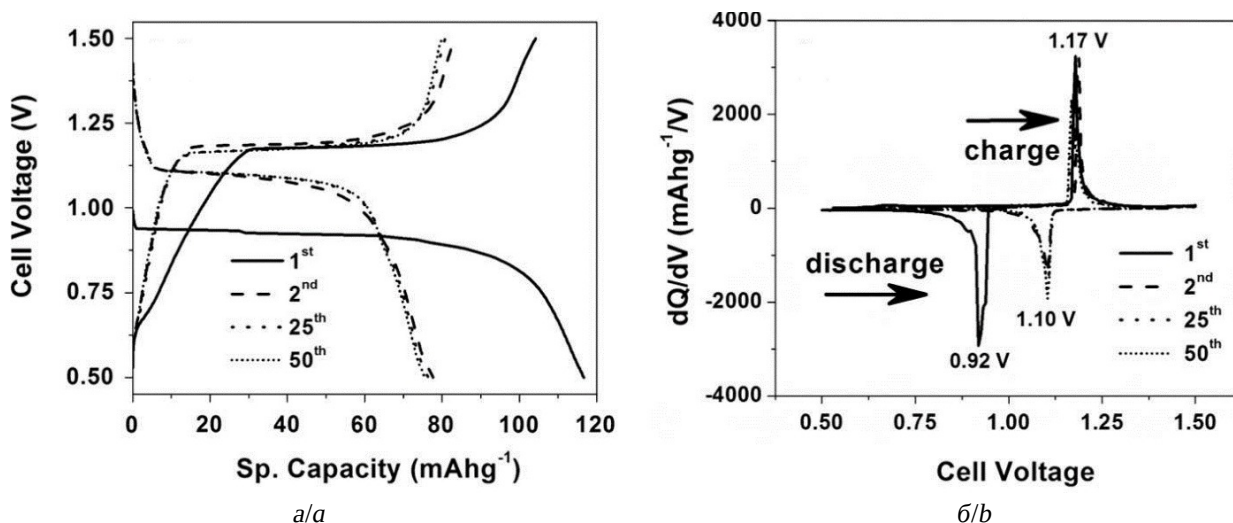


Рис. 10. Зарядные и разрядные кривые для 1-, 2-, 25- и 50-го циклов для  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -электрода при плотности тока 20 мА/г (или C/6) (а); кривые зависимости дифференциальная ёмкость  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -электрода – потенциал ячейки, полученные для 1-, 2-, 25- и 50-го цикла при плотности тока 20 мА/г в интервале потенциалов 0.5–1.5 В (б) [3]  
 Fig. 10. Charge and discharge curves for the 1st, 2nd, 25th, and 50th cycles for the  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  electrode at the current density of 20 mA/g (or C/6) (a); dependence curves of the differential capacitance of the  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  electrode versus the cell potential obtained for the 1st, 2nd, 25th, and 50th cycles at the current density of 20 mA/g in the potential range of 0.5–1.5 V (b) [3]

первоначальное внедрение  $\text{Mg}^{2+}$  в  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  является кинетически ограниченным.

Для того чтобы понять механизм разряда-заряда и связанной с ним потерей ёмкостей на первом и втором циклах было прове-

дено исследование методом электрохимического импеданса (рис. 11).

В табл. 1 представлены данные, полученные при анализе результатов импедансного исследования.

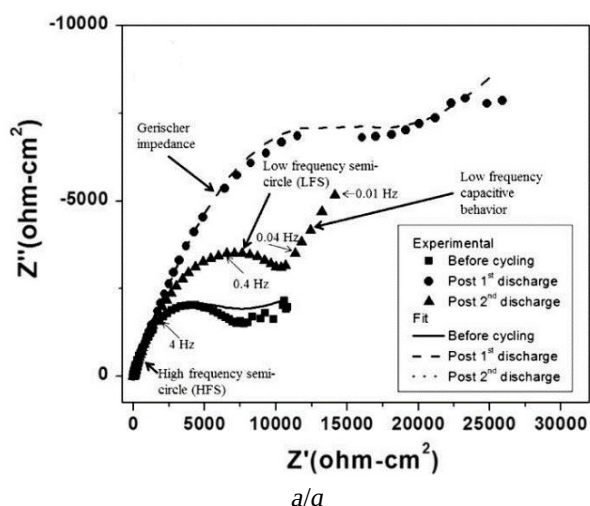
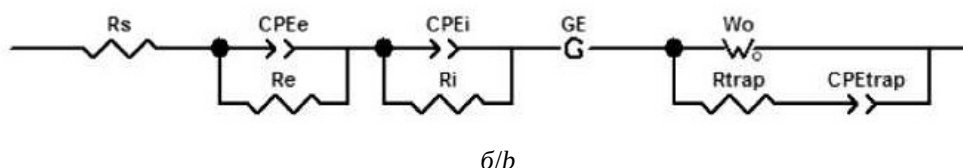


Рис. 11. Кривые Найквиста для  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -электрода при различных состояниях разряда, полученные в элементе таблеточной конструкции типа 2016 с использованием в качестве электролита 0.4М раствора  $2(\text{PhMgCl})-\text{AlCl}_3$  в тетрагидрофуране в диапазоне частот 100–0.01 Гц (а); эквивалентная схема, используемая для моделирования экспериментально полученных данных об импедансе для внедрения/экстракции магния в фазу Шевреля (б) [3]

Fig. 11. Nyquist curves for the  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  electrode at different discharge states, obtained in the 2016-type tablet element using the 0.4M solution of  $2(\text{PhMgCl})-\text{AlCl}_3$  in tetrahydrofuran as an electrolyte in the frequency range of 100–0.01 Hz (a); equivalent circuit used to simulate the experimentally obtained impedance data for the introduction/extraction of magnesium into the Chevrel phase (b) [3]



Из данных, представленных в табл. 1, следует, что лимитирующей стадией электрохимического процесса является стадия переноса заряда (величина  $R_e$  заметно возрастает уже на первых циклах с 286.4 до 921.2 Ом·см<sup>2</sup>), осложненная химическим

взаимодействием внедряющегося иона Mg<sup>2+</sup> (импеданс Геришера).

На рис. 12 представлены результаты циклирования ячейки Mg|Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> с различными скоростями: 20 мА/г (≈C/6), 64 мА/г (≈C/2), 128 мА/г (≈C) и 192 мА/г (≈1.5C).

**Таблица 1 / Table 1**

Параметры эквивалентной схемы (рис. 9, б), процесса разряда Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-электрода на разных этапах его работы [3]

The parameters of the equivalent circuit (Fig. 9, b) of the Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> electrode discharge process at different operation stages [3]

Parameters of the equivalent circuit	Before cycling	After 1 <sup>st</sup> discharge	After 2 <sup>nd</sup> discharge
$R_s$	10.27	12.36	12.94
CPE <sub>e</sub> -T	8.03E-06	4.88E-06	4.29E-05
CPE <sub>e</sub> -P	0.97	0.94	0.76
$R_e$	286.4	182.6	921.2
CPE <sub>i</sub> -T	8.49E-06	7.23E-05	1.14E-05
CPE <sub>i</sub> -P	1.01	0.82	0.88
$R_i$	53.28	97.48	65.09
GE-T	0.69	5.20	3.85
GE-P	0.13	0.09	0.73
$W_o$ -R	5.04	0.21	0.14
$W_o$ -T	4.22E-06	1.61E-07	1.08E-07
$W_o$ -P	0.39	0.42	0.38
$R_{trap}$	2.32E-04	3.01E-05	8855
CPE <sub>trap</sub> -T	1.32E-04	1.29E-04	5.81E-04
CPE <sub>trap</sub> -P	0.13	0.29	0.48

Примечание.  $R_s$  – сопротивление электролита; блок CPE<sub>e</sub> –  $R_e$  отвечает кинетике замедленного переноса заряда, где CPE<sub>e</sub> (элемент с постоянным углом сдвига фаз) представляет собой емкость двойного электрического слоя (CPE<sub>e</sub>-T и CPE<sub>e</sub>-P – характеристические величины элемента с постоянным углом сдвига фаз CPE<sub>e</sub>),  $R_e$  – сопротивление переноса заряда; GE – импеданс Геришера, отражающий сочетание химического и электрохимического процессов; блок CPE<sub>i</sub> –  $R_i$  характеризует захват ионов Mg<sup>2+</sup> Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-матрицей по типу «гость-хозяин», где CPE<sub>i</sub> – элемент с постоянным углом сдвига фаз (CPE<sub>i</sub>-T, CPE<sub>i</sub>-P – характеристические величины элемента с постоянным углом сдвига фаз CPE<sub>i</sub>),  $R_i$  – сопротивление; блок  $W_o$  –  $R_{trap}$  – CPE<sub>trap</sub> ответствен за диффузионные процессы, где  $W_o$  – диффузионный импеданс Варбурга ( $W_o$ -R,  $W_o$ -T,  $W_o$ -P – характеристические величины диффузионного импеданса Варбурга  $W_o$ ),  $R_{trap}$  – сопротивление, CPE<sub>trap</sub> – элемент с постоянным углом сдвига фаз (CPE<sub>trap</sub>-T, CPE<sub>trap</sub>-P – характеристические величины элемента с постоянным углом сдвига фаз CPE<sub>trap</sub>).

Note.  $R_s$  is the electrolyte resistance; the block CPE<sub>e</sub> –  $R_e$  corresponds to the kinetics of delayed charge transfer, where CPE<sub>e</sub> (constant phase angle element) is the capacitance of the electrical double layer (CPE<sub>e</sub>-T and CPE<sub>e</sub>-P are the characteristic quantities of the constant phase angle element CPE<sub>e</sub>),  $R_e$  is the transfer resistance charge; GE is the Herisher impedance, which reflects the combination of chemical and electrochemical processes; the block CPE<sub>i</sub> –  $R_i$  characterizes the capture of ions by the Mg<sub>2</sub> + Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> matrix according to the “guest-host” type, where CPE<sub>i</sub> is an element with a constant phase angle (CPE<sub>i</sub>-T, CPE<sub>i</sub>-P are the characteristic values of an element with a constant phase angle CPE<sub>i</sub>),  $R_i$  – resistance; the  $W_o$  –  $R_{trap}$  – CPE<sub>trap</sub> block is responsible for diffusion processes, where  $W_o$  is the Warburg diffusion impedance ( $W_o$ -R,  $W_o$ -T,  $W_o$ -P are the characteristic values of the Warburg diffusion impedance  $W_o$ ),  $R_{trap}$  is the resistance, CPE<sub>trap</sub> is an element with a constant phase shift angle (CPE<sub>trap</sub>-T, CPE<sub>trap</sub>-P – characteristic values of element with constant phase angle CPE<sub>trap</sub>).

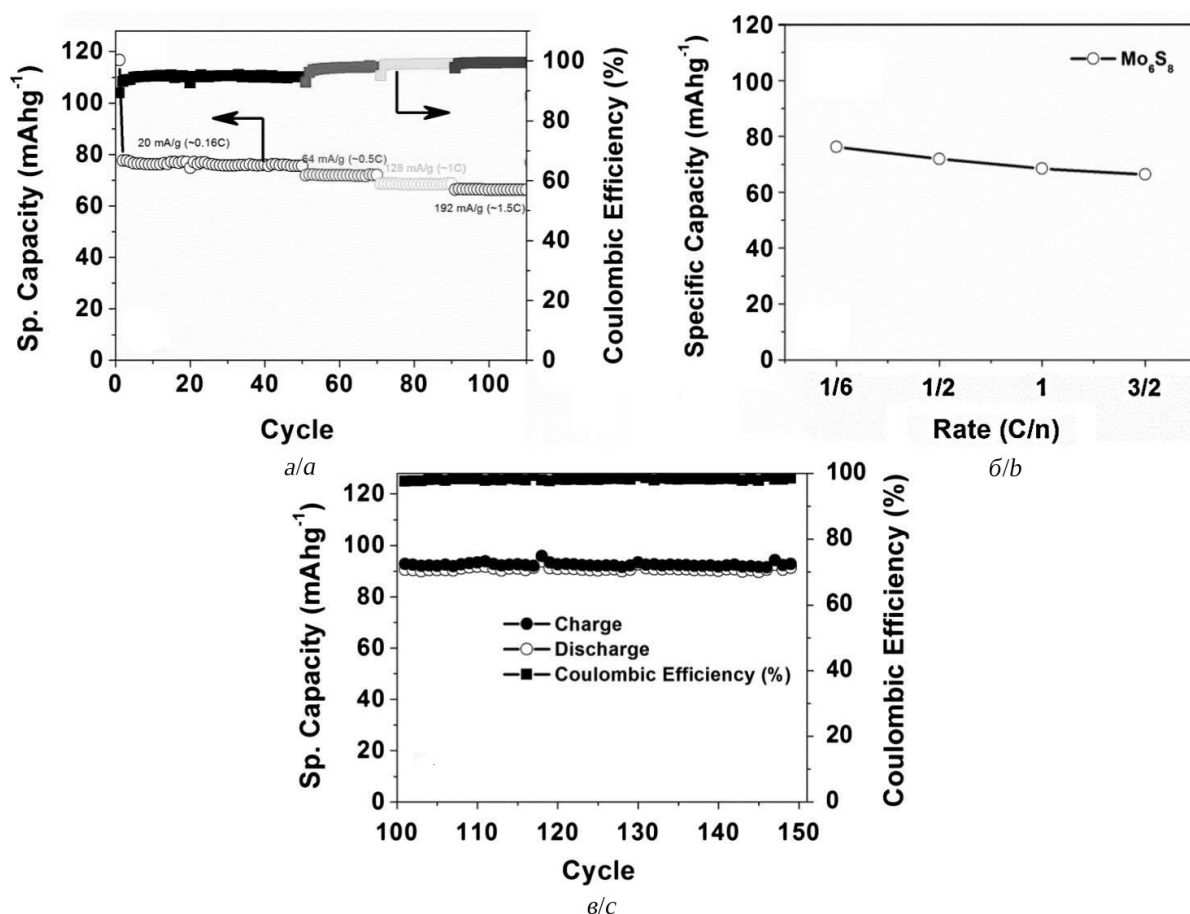


Рис. 12. Разрядные характеристики  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -электрода при различных скоростях разряда: 20 мА/г ( $\approx C/6$ ), 64 мА/г ( $\approx C/2$ ), 128 мА/г ( $\approx C$ ) и 192 мА/г ( $\approx 1.5\text{C}$ ) (а); зависимость разрядной емкости от скорости разряда (б); зависимости зарядной и разрядной емкостей, а также кулоновской эффективности электродов на основе  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ , циклируемых при постоянной скорости  $\approx 20$  мА/г в интервале потенциалов 0.5–1.5 В (в) [2]

Fig. 12. The discharge characteristics of the  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  electrode at different discharge rates: 20 mA/g ( $\approx C/6$ ), 64 mA/g ( $\approx C/2$ ), 128 mA/g ( $\approx C$ ), and 192 mA/g ( $\approx 1.5\text{C}$ ) (a); the dependence of the discharge capacity on the discharge rate (b); the dependences of the charging and discharging capacities, as well as the Coulomb efficiency of the  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -based electrodes, cycled at the constant rate of  $\approx 20$  mA/g in the potential range of 0.5–1.5 V (c) [2]

Величины удельных ёмкостей при C/6, C/2, 1C и 1.5C приблизительно составили 76, 72, 68 и 66 мА·ч/г, КПД по ёмкости – 95, 97.8, 98.9 и 99.3% соответственно.

Как было показано на рис. 7, внедрение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в фазу Шевреля идёт в 2 этапа и теоретически электрод может отдать ёмкость в 128.8 мА·ч/г. Однако из-за частичной задержки после первого внедрения ионов  $\text{Mg}^{2+}$  только 60–80% из них может быть извлечено после первого цикла. Видимо, этот факт связан с задержкой части ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , происходящей при комнатной температуре. Тем не менее, при повышенной температу-

ре (50–70°C) этот остаток ионов  $\text{Mg}^{2+}$  может быть с лёгкостью вовлечён в циклирование.

На рис. 13 представлена сравнительная характеристика разрядных характеристик электродов, изготовленных из фазы Шевреля и двух типов селенистых фаз Шевреля:  $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}\text{Se}_y$  (где  $y = 1, 2$ ) [2]. Из разрядных кривых видно, что у селенистых фаз Шевреля количество внедрившихся ионов  $\text{Mg}^{2+}$  выше, но в целом ход разрядно-зарядных кривых тот же.

На рис. 14 разрядные кривые электродов, изготовленных из фаз Шевреля ( $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}\text{Se}_y$ ) различной дисперсности

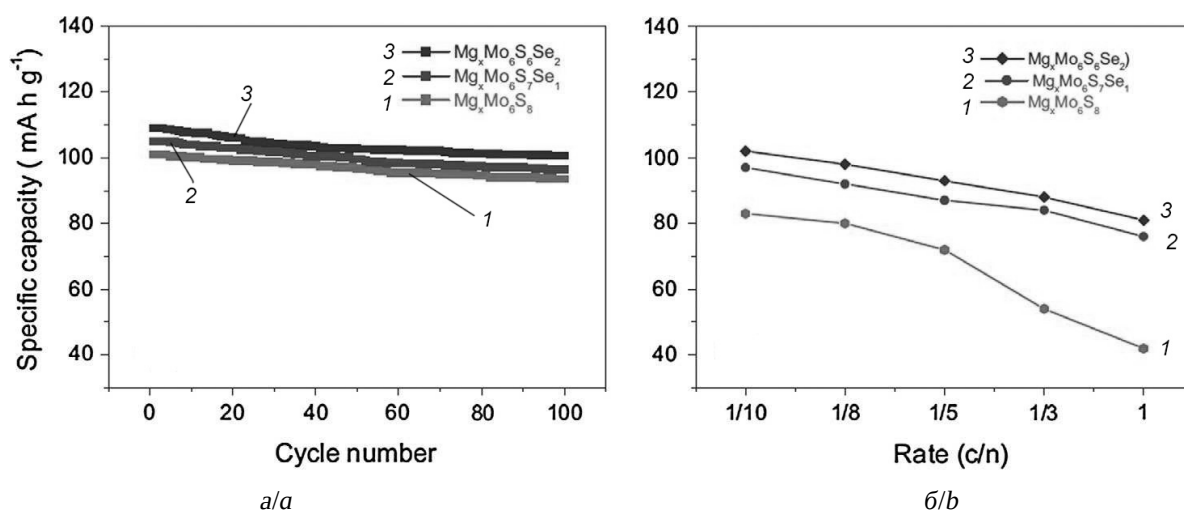


Рис. 13. Изменение удельной емкости электродов, изготовленных из различных фаз Шевреля –  $Mg_xMo_6S_{8-y}Se_y$  ( $y = 0, 1, 2$ ), в процессе циклирования в 0.25M растворе  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  в тетрагидрофуране при плотности тока, равной C/8, при 25°C (а); зависимость удельной емкости электродов, изготовленных из различных фаз Шевреля от скорости разряда при 15°C (б) [2]

Fig. 13. The change in the specific capacitance of electrodes made from various Chevrel phases –  $Mg_xMo_6S_{8-y}Se_y$  ( $y = 0, 1, 2$ ) during cycling in the 0.25M solution of  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  in tetrahydrofuran at the current density of C/8, at 25°C (a); the dependence of the specific capacitance of electrodes made from various Chevrel phases on the discharge rate at 15°C (b) [2]

в зависимости от содержания магния в фазе, снятые в электролите состава 0.25M  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ /ТГФ при скорости заряда/разряда C/8 при 25°C. Из рис. 14 видно, что селенистые фазы Шевреля содержат большее количество магния (величина  $x \approx 2$ )

и, соответственно, имеют более высокое значение разрядной емкости по магнию. Однако следует отметить, что удельная емкость электродов, изготовленных чистой фазы Шевреля ( $Mo_6S_8$ ), выше ( $\approx 128.8$  mA·ч/г), чем у селенсодержащих фаз ( $\approx 88.8$  mA·ч/г).

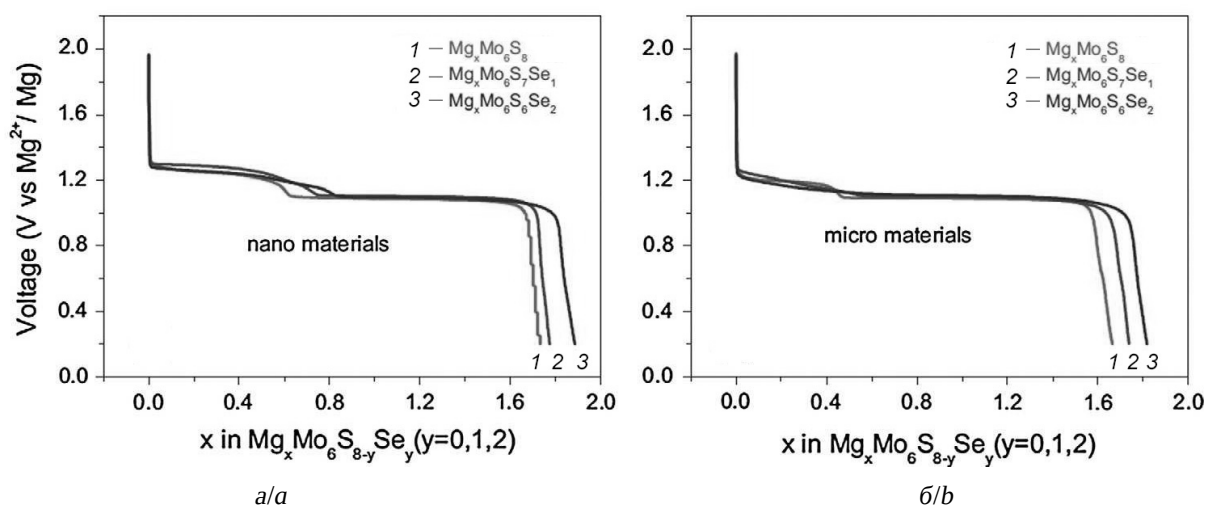


Рис. 14. Разрядные кривые электродов, изготовленных из фаз Шевреля ( $Mg_xMo_6S_{8-y}Se_y$ ) различной дисперсности: нано (а) и микро (б) в зависимости от содержания магния в фазе, снятые в электролите состава 0.25M  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ /ТГФ при скорости заряда/разряда C/8 при 25°C [2]

Fig. 14. Discharge curves of electrodes made from Chevrel phases ( $Mg_xMo_6S_{8-y}Se_y$ ) of different dispersity: nano (a) and micro (b) depending on the magnesium content in the phase, recorded in the electrolyte having the composition 0.25M  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ /THF at the charge/discharge speed C/8 at 25°C [2]

На рис. 15 представлен типичный вид низкоскоростной (10 мкВ/с) цикловольтамперограммы для селенистой фазы Шевреля (отмечена более светлым фоном) и сернистой фаз Шевреля (отмечена более темным фоном). Видно, что селенистая фаза в отличие от сернистой демонстрирует 2 резких катодных пика и 2 анодных пика в процессе циклирования, показывающая исчерпывающее внедрение ионов  $Mg^{2+}$ .

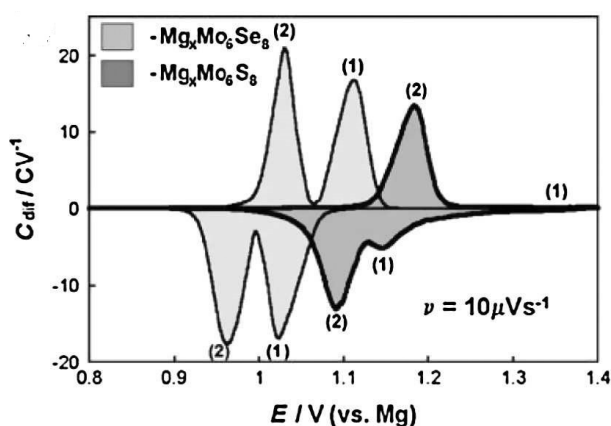


Рис. 15. Типичный вид циклических вольтамперограмм с низкой скоростью развертки потенциала (10 мкВ/с) с участием электродов, представляющих собой фазы  $Mo_6S_8$  и  $Mo_6Se_8$ , показывающий обратимое внедрение ионов  $Mg^{2+}$  в 0.25M растворе  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  при 25°C [2]. Номера в скобках соответствуют уравнениям реакций: (1) –  $Mo_6T_8 + Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow MgMo_6T_8$ , (2) –  $MgMo_6T_8 + Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg_2Mo_6T_8$

Fig. 15. Typical cyclic voltammograms with the low potential sweep rate (10  $\mu V/s$ ) with the electrodes representing the  $Mo_6S_8$  and  $Mo_6Se_8$  phases. The voltammograms show the reversible incorporation of  $Mg^{2+}$  ions in the 0.25 M solution of  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  at 25°C [2]. The numbers in brackets correspond to the Equations of the reactions: (1) –  $Mo_6T_8 + Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow MgMo_6T_8$ , (2) –  $MgMo_6T_8 + Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg_2Mo_6T_8$

Таким образом, наиболее изученным КАВ для создания химических источников тока с магниевым анодом является фаза Шевреля с общей формулой  $Mo_6T_8$ , где T = S, Se или их смеси  $Mo_6S_6Se_2$ . Механизм обратимого внедрения ионов  $Mg^{2+}$  в ФШ осуществляется по типу «гость-хозяин» с предельной формулой  $Mg_2Mo_6T_8$ . Отмечается высокая циклируемость этих катодных материалов (более 4000 циклов) без существен-

ной потери емкости (потери составляют 15–30%).

Максимальное напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) наблюдается у сернистой ФШ (НРЦ  $\approx 1.2$  В), а наибольшая циклируемость характерна для ХИТ с серно-селенистой ФШ состава  $Mo_6S_6Se_2$  (НРЦ = 1.0 В).

В качестве электролита лучше использовать 0.4M раствор  $MgCl_2(AlEt_2Cl)_2$  в ТГФ (электролит DCC).

## 2.2. Другие катоды неорганической природы

По многочисленным данным различных исследователей, в качестве катодных материалов изучались различные системы: сульфиды, селениды, оксиды как неорганические соединения, а также катодные вещества органической природы.

В ранних работах [12] исследовался целый ряд оксидов, сульфидов и боридов в качестве перезаряжаемых КАВ. В табл. 2

Таблица 2 / Table 2

Неорганические соединения, испытанные в качестве катодных материалов в химических источниках тока с магниевым анодом [12]

Inorganic compounds tested as cathode materials in chemical current sources with a magnesium anode [12]

Вещество	НРЦ, В	Величина «х»*	Ёмкость, А·ч/г
$Co_3O_4$	2.28	0.80	0.222
$Mn_2O_3$	2.40	0.66	0.224
$Mn_3O_4$	2.40	0.66	0.154
$MoO_3$	2.28	0.50	0.143
$PbO_2$	3.10	0.25	0.056
$Pb_3O_4$	3.10	0.25	0.020
$RuO_2$	2.55	0.66	0.266
$V_2O_5$	2.66	0.66	0.194
$WO_3$	2.16	0.50	0.116
$TiS_2$	1.63	0.15	0.157
$VS_2$	1.71	0.34	0.154
$ZrS_2$	2.60	0.66	0.228
$MoB_2$	1.15	0.66	0.301
$TiB_2$	1.25	0.42	0.324
$ZrB_2$	1.20	0.66	0.313

\*Величина «х» в нестехиометрическом соединении  $Mg_x(КАВ)$ , где КАВ – катодно-активное вещество.

\*The value of “x” in the non-stoichiometric compound  $Mg_x(CAV)$ , where CAV is a cathode-active substance.



приводится ряд катодов в виде соединений переходных металлов, циклируемых с магниевым анодом в электролите 1.0M  $Mg(ClO_4)_2$  в ТГФ.

Данные, отражённые в табл. 2, получены с магниевым электродом при использовании электролита состава 1.0M  $C_2H_5MgCl + 0.1M AlCl_3$  в ТГФ при плотности тока 1.25  $mA/cm^2$ . Отмечается повторяющаяся структура магниевых анодов в виде гладких осадков гексагональной структуры. Кроме магниевых электродов применялся интерметаллид состава Mg-Al, при этом НРЦ смещалось на 0.71 В в положительную сторону.

### 2.2.1. Оксиды в качестве катодных материалов циклируемых Mg-ХИТ

Из перечисленных КАВ лучшей циклируемостью обладал катод на основе  $Co_3O_4$ . На рис. 16 показаны результаты циклирования ячейки состава  $Mg|0.25M Mg[B(Vu_2Ph_2)_2]$ , ТГФ, ДМЭ| $Co_3O_4$  при 0.87  $mA$  [8]. Здесь электролит представлял собой смесь 70 об. % ТГФ и 30 об. % диметоксиэтан (ДМЭ). В качестве анода использовался магниевый лист с  $S = 3.2 cm^2$ . Катод представлял собой смесь, составленную из тонкодисперсных порошков 75 мас. %  $Co_3O_4$  (ёмкостью 7.9  $mA \cdot ч$ ), 15 мас. % сажи и 10 мас. % политетрафторэтилена (ПТФЭ).

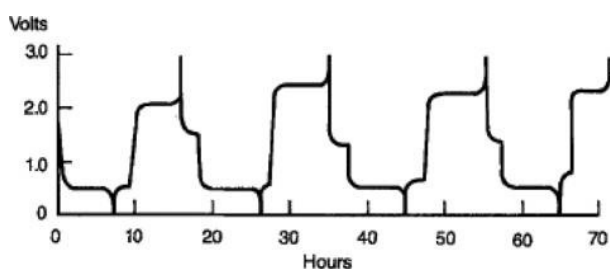


Рис. 16. Циклическое поведение ячейки  $Mg|0.25M Mg[B(Vu_2Ph_2)_2]$ , ТГФ, ДМЭ| $Co_3O_4$  при токе заряда/разряда 0.87  $mA$  [8]

Fig. 16. Cyclic behavior of the  $Mg|0.25M Mg[B(Vu_2Ph_2)_2]$ , THF, DME| $Co_3O_4$  cell at the charge/discharge current of 0.87  $mA$  [8]

Из других оксидов, используемых в качестве КАВ, заслуживает внимание диоксид марганца ( $MnO_2$ ) в различных кристаллографических модификациях, исследованию ко-

торых посвящено много работ [2, 7, 12]. Авторы [2] предлагают использовать  $MnO_2$  в виде  $Mg_{1.5}MnO_3$ , представляющую собой кубическо-шпинельную дефектную структуру с пространственной группой  $Fd3m$  с параметрами решетки  $a = 0.8332 nm$ , объёмом ячейки  $579.4 \cdot 10^{-3} nm^3$  и плотностью  $\rho = 3.89 g/cm^3$ . Транспорт ионов  $Mg^{2+}$  осуществляется вдоль направления  $d$  кубических пластинок  $Mg_{1.5}MnO_3$ , а именно вдоль направления  $\{111\}$ .

Ячейка собиралась в формате элемента типа 2016 (пуговичный элемент). В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовалась магниевая фольга. Электролитом был раствор 0.4M ( $PhMgCl-AlCl_3$ ) в ТГФ. Циклирование осуществлялось между 0.3 и 1.5 В со скоростью развертки потенциала 0.1  $mV/c$  в ячейке  $Mg|Mg_{1.5}MnO_3(C)$ . На циклической вольтамперограмме (рис. 17, а) отчетливо видны два катодных пика внедрённого  $Mg_xMnO_3$  (при 0.52 и 0.86 В соответственно) и два соответствующих анодных пика (при 0.70 и 1.13 В). Максимальная разряд-зарядная ёмкость составила всего 12.6  $mA \cdot ч/г$ , соответствующая обратимому внедрению ионов  $Mg^{2+}$  только на  $\approx 0.07$  формульных единиц с КПД по ёмкости в 99.9 %. Максимальная величина зарегистрированных циклов составила 100.

На рис. 17, б показано изменение удельной заряд-разрядной ёмкости и кулоновской эффективности при циклировании  $Mg_{1.5}MnO_3$ -электрода постоянным током 5  $mA/г$  в интервале потенциалов 0.3–1.5 В. Из рис. 17, б следует, что величина удельной ёмкости электродов, изготовленных из  $Mg_{1.5}MnO_3$ , не превышает 13  $mA \cdot ч/г$ . Однако данный электродный материал обладает высокой кулоновской эффективностью, приближающейся к 100%.

Высокая обратимость исследуемой электрохимической системы  $Mg|Mg_{1.5}MnO_3(C)$  подтверждается и рис. 17, в, на котором приведена зависимость дифференциальной ёмкости от потенциала. Видно, что пики окисления-восстановления  $Mg_{1.5}MnO_3$

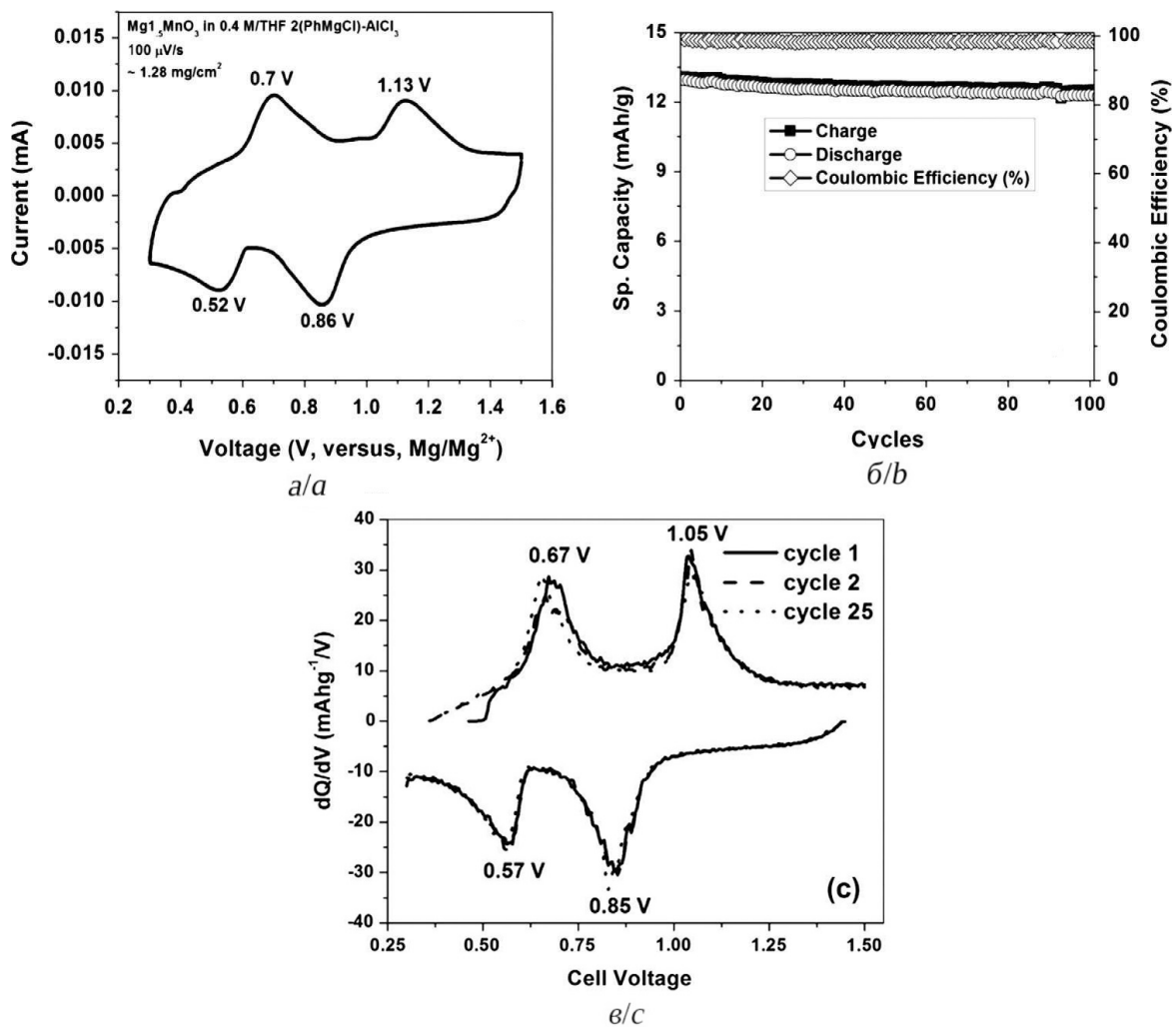


Рис. 17. Типичный вид низкоскоростной циклической вольтамперограммы (0.1 мВ/с) для электрода  $Mg_{1.5}MnO_3$ , нанесённого на графитовую фольгу (а); изменение удельной заряд-разрядной ёмкости и кулоновской эффективности при циклировании  $Mg_{1.5}MnO_3$ -электрода постоянным током  $i = 5 \text{ mA/g}$  в интервале потенциалов 0.3–1.5 В (б); кривые дифференциальная ёмкость – потенциал для  $Mg_{1.5}MnO_3$ -электрода, полученные после 1-, 2- и 25-го циклов, показывающие положения пиков окисления-восстановления (в) [2]

Fig. 17. Typical low-speed cyclic voltammogram (0.1 mV/s) for the  $Mg_{1.5}MnO_3$  electrode deposited on the graphite foil (a); the change in the specific charge-discharge capacity and the coulomb efficiency during cycling of the  $Mg_{1.5}MnO_3$  electrode with the direct current  $i = 5 \text{ mA/g}$  in the potential range of 0.3–1.5 V (b); differential capacity-potential curves for the  $Mg_{1.5}MnO_3$  electrode obtained after the 1st, 2nd and 25th cycles showing the positions of the redox peaks (c) [2]

электрода на первых 25 циклах практически совпадают.

Методы синтеза образцов КАВ на основе  $MnO_2$  различных полиморфных состояний отражены в табл. 3 [12]. Как видно из таблицы, существуют 4 модификации  $MnO_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ ), получаемых различными способами и с использованием (или без использования) ионов-стабилизаторов. В основном получают либо нано-трубки, либо конгломераты.

Образцы  $MnO_2$  циклировались плотностью тока  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  [12]. При циклировании наблюдался большой гистерезис (рис. 18), разрядная ёмкость – прямо пропорциональна удельной поверхности (рис. 18, а). Наибольшая начальная (на первом цикле) ёмкость наблюдалась у образцов  $MnO_2$  А, L, J, М, К (рис. 18, з).

Также следует отметить, что все типы электродов на основе  $MnO_2$  имеют очень

Таблица 3 / Table 3

Способы синтеза и физические параметры  $MnO_2$ , используемые в ячейке  $Mg|MnO_2(C)$  [12]  
 The synthesis methods and the physical parameters of  $MnO_2$  used in the  $Mg|MnO_2(C)$  cell [12]

Образец	Описание синтеза	Полиморфное состояние	Размер частицы	Форма частицы	Стабилизатор	Отношение стабилизатор/Mn	Площадь поверхности, $m^2/g$
A	Поставляемый фирмами	$\alpha$	10 x20 $nm^2$	Нанотрубки	$K^+$	1/15	231
B	Спекание «А» при 400°C	$\alpha$	То же	То же	То же	1/15	149
C	Продукт реакции $Mn_2O_3$ с раствором $K_2SO_4 + H_2SO_4$	$\alpha$	60 x100 $nm^2$	»	»	1/13	30
D	То же технологический процесс	$\alpha$	То же	»	»	1/10	30
E	То же технология	$\alpha$	»	»	»	1/8	29
F	Продукт реакции $Mn_2O_3$ с раствором $H_2SO_4$	$\alpha$	»	»	$H_2O$	Нет данных	28
G	Продукт реакции $Mn_2O_3$ с раствором $Ag_2SO_4 + H_2SO_4$	$\alpha$	»	»	$Ag^+$	1/8	29
H	Продукт реакции $Mn_2O_3$ с раствором $Rb_2SO_4 + H_2SO_4$	$\alpha$	»	»	$Rb^+$	1/8	29
I	Продукт реакции $Mn_2O_3$ с раствором $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$	$\alpha$	»	»	$NH_4^+$	Нет данных	29
J	Продукт реакции между $Mn(NO_3)$ и $KMnO_4$ в растворе $HNO_3$	$\delta$	> 1 мкм	Конгломерат	Без стабилизатора	То же	103
K	Спекание образца J при 200°C	$\gamma$	То же	То же	То же	»	70
L	Спекание образца J при 300°C	$\gamma$	»	»	»	»	71
M	Спекание образца J при 400°C	$\beta$	»	»	»	»	79
N	Спекание образца J при 500°C	$\alpha$ ( $Mn_2O_3$ )	»	»	»	»	Нет данных
O	Спекание $\alpha$ - $MnO_2$ с $LiOH$	$\alpha$	60 x100 $nm^2$	Нанотрубки	$Li_2O$	»	То же
P	Поставляемый фирмами	$\beta$	> 1 мкм	Конгломерат	Без стабилизатора	»	27
Q	Поставляемый фирмами	$\gamma$	То же	То же	То же	»	25

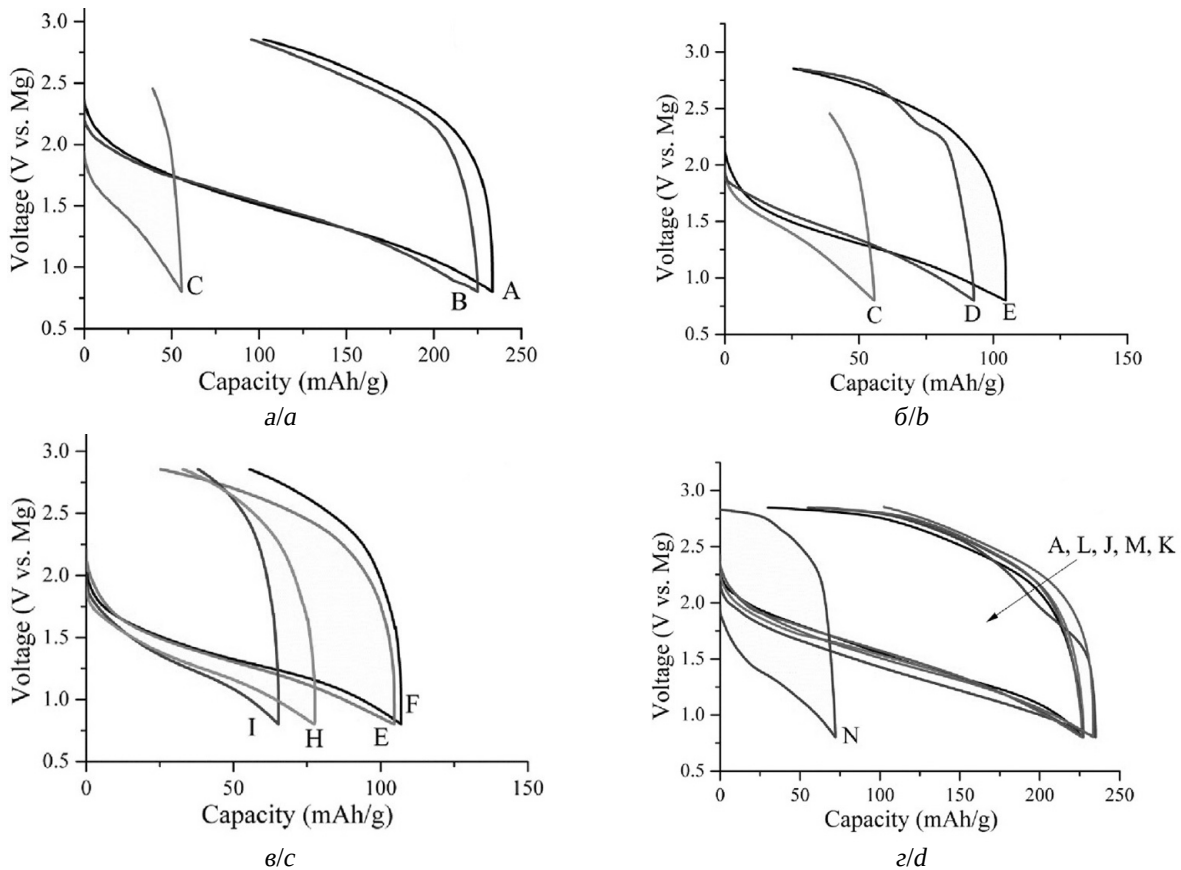


Рис. 18. Начальные профили заряд-разрядных кривых образцов  $MnO_2$  с различными физическими параметрами в ячейке с магниевым анодом, показывающих влияние: а – различной удельной площади поверхности  $\alpha$ - $MnO_2$ ; б – разного количества иона  $K^+$  в  $\alpha$ - $MnO_2$ ; в – разные типы ионов-стабилизаторов  $\alpha$ - $MnO_2$ ; г – различные полиморфные состояния и форма образцов  $MnO_2$ . Ячейки циклировались при плотности тока  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  при комнатной температуре [12]

Fig. 18. The initial profiles of the charge-discharge curves of the  $MnO_2$  samples with different physical parameters in the cell with a magnesium anode, showing the effect of: a – different specific surface area of  $\alpha$ - $MnO_2$ ; b – different amounts of  $K^+$  ion in  $\alpha$ - $MnO_2$ ; c – different types of  $\alpha$ - $MnO_2$  stabilizer ions; d – different polymorphic states and the shape of the  $MnO_2$  samples. The cells were cycled at the current density of  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  at room temperature [12]

низкую циклическую обратимость: ёмкость электродов резко падает уже на втором цикле (рис. 19).

### 2.2.2. Сульфиды в качестве катодных материалов циклируемых Mg-ХИТ

Ранее была рассмотрена фаза Шевреля как наиболее циклируемый халькогенид. Рассмотрим ряд других сульфидов, наиболее полно описанных рядом авторов.

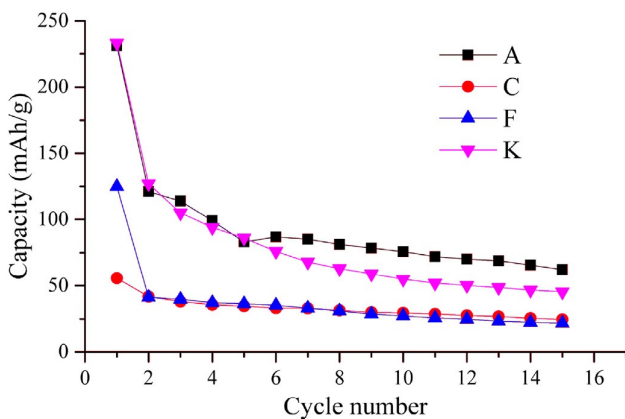


Рис. 19. Разрядные характеристики электродов, изготовленных из некоторых образцов  $MnO_2$  (см. табл. 3 – А, С, F и К), при их циклировании плотностью тока  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  при комнатной температуре [12]

Fig. 19. Discharge characteristics of electrodes made from some samples of  $MnO_2$  (see Table 3 – A, C, F, K) during their cycling with the current density of  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  at room temperature [12]

Синтез и электрохимические свойства наноразмерного  $\text{MoS}_2$  вкупе с наноразмерным порошком магния подробно описаны в [13, 14]. Сообщается, что ионы  $\text{Mg}^{2+}$  занимают полости, образуемые зигзагообразными слоями  $\text{MoS}_2$ , что способствует благоприятным условиям для транспорта ионов  $\text{Mg}^{2+}$  с максимальной теоретической ёмкостью приблизительно  $223.2 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ . Для достижения данной ёмкости и сравнения её с ёмкостью, полученной из компактных образцов  $\text{MoS}_2$  и  $\text{Mg}$ , были синтезированы и испытаны 4 образца: 2 образца  $\text{G-MoS}_2$  (графеноподобный  $\text{MoS}_2$ ) и  $\text{B-MoS}_2$  (объёмистый  $\text{MoS}_2$ ), а также 2 образца магниевого порошка (нанопорошок  $\text{N-Mg}$  и объёмистый порошок  $\text{B-Mg}$ ).

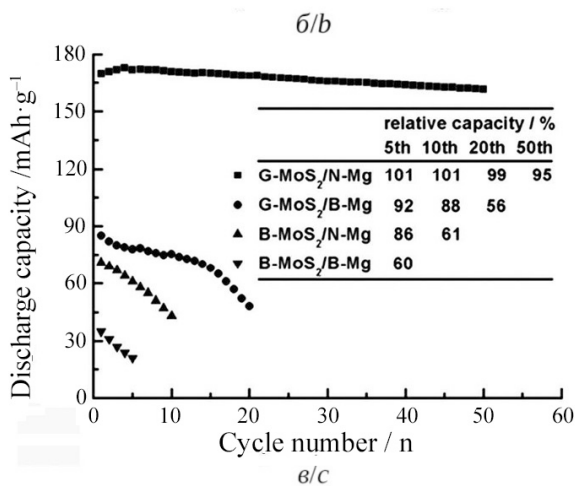
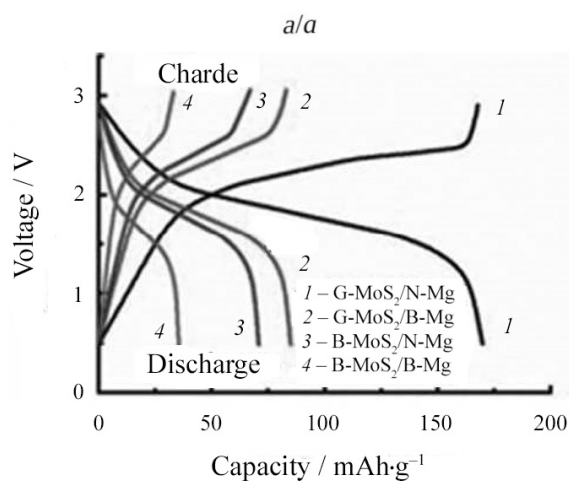
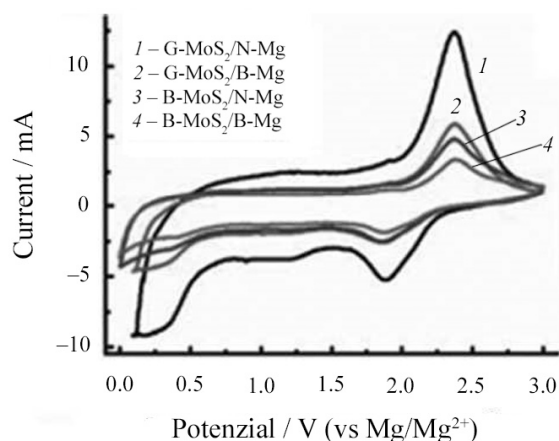
Опыт показал, что электроды из  $\text{G-MoS}_2$  в сочетании с порошком  $\text{N-Mg}$  при циклировании имеют ёмкость приблизительно  $170 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  (скорость циклирования  $20 \text{ mA/г}$ ) с кулоновской эффективностью близкой к 99%, в то время как объёмистый  $\text{B-MoS}_2$  в сочетании с  $\text{B-Mg}$  показал ёмкость приблизительно  $35 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  (рис. 20, б).

Материал, полученный авторами [15], касается тиюшпинельной структуры сульфи-

Рис. 20. Циклические вольтамперограммы электродов, изготовленных из  $\text{B-}$  и  $\text{G-MoS}_2$  с  $\text{B-}$  и  $\text{N-Mg}$  в качестве противозоида и электрода сравнения, измеренных со скоростью развёртки потенциала  $1 \text{ mV/s}$  (а). Зарядные и разрядные кривые заряжения ячеек, изготовленных с двумя типами образцов  $\text{MoS}_2$  ( $\text{B-}$  и  $\text{G-}$ ) и двумя типами магниевых электродов ( $\text{B-}$  и  $\text{N-}$ ), полученные при постоянной плотности тока  $20 \text{ mA/г}$  (б). Типичный вид кривых циклирования ячеек, изготовленных из двух катодов ( $\text{B-}$  и  $\text{G-}$ )  $\text{MoS}_2$  и двух анодов ( $\text{B-}$  и  $\text{N-}$ )  $\text{Mg}$  со скоростью разряда  $20 \text{ mA/г}$  (в). На вставке рис. 20, в виден характерный спад разрядной ёмкости уже на 10-м цикле [14]

Fig. 20. Cyclic voltammograms of the electrodes made from  $\text{B-}$  and  $\text{G-MoS}_2$  with  $\text{B-}$  and  $\text{N-Mg}$  as counter and reference electrodes, measured with the potential sweep rate of  $1 \text{ mV/s}$  (a). The charge and discharge curves of cells made with two types of  $\text{MoS}_2$  samples ( $\text{B-}$  and  $\text{G-}$ ) and two types of magnesium electrodes ( $\text{B-}$  and  $\text{N-}$ ) obtained at the constant current density of  $20 \text{ mA/g}$  (b). The typical cycling curves of cells made from 2  $\text{MoS}_2$ -cathodes ( $\text{B-}$  and  $\text{G-}$ ) and 2  $\text{Mg}$ -anodes ( $\text{B-}$  and  $\text{N-}$ ) with the discharge rate of  $20 \text{ mA/g}$  (c). The insert of Fig. 20 shows a characteristic drop in the discharge capacity as early as during the 10th cycle [14]

да титана  $\text{Ti}_2\text{S}_4$ . Тиюшпинель готовилась аналогично ФШ спеканием  $\text{Ti}_2\text{S}_4$  и  $\text{CuS}$  [16] и вымыванием меди. Полученная кубическая тиюшпинель состава  $\text{Cu}_{0.1}\text{Ti}_2\text{S}_4$  циклировалась в присутствии АРС-электролита в ТГФ при  $60^\circ\text{C}$  (где АРС представляет собой комплекс, составленный из  $\text{MgCl}_2$



и  $\text{AlEtCl}_2$  и имеющий формулу  $\text{Mg}(\text{AlEtCl}_2)_2$ . На первом этапе при разряде со скоростью  $C/20$  ячейка  $\text{Mg}|\text{Ti}_2\text{S}_4(\text{C})$  показала удельную ёмкость  $200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , что соответствовало составу  $\text{Mg}_{0,84}\text{Ti}_2\text{S}_4$ . Перенапряжение заряда составило только  $50 \text{ mV}$ .

Увеличение скорости циклирования до  $C/10$  и  $C/5$  привело лишь к незначительному уменьшению удельной ёмкости:  $195$  и  $190 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  соответственно. Эта же ячейка циклировалась с другим электролитом ( $\text{APC/G4}$ ) и показала  $195 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  при  $C/20$  и  $175 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  при  $C/5$ . После 40-го цикла удельная ёмкость составила  $140 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  при  $C/10$ .

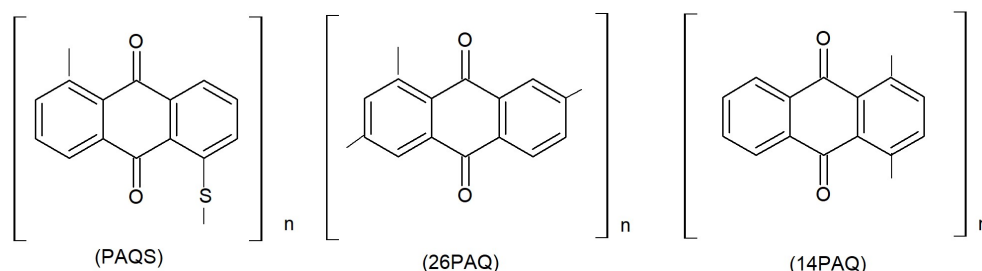
Рентгеновские спектры показали хорошую циклируемость магния, причём состав разряженного катода соответствовал стехиометрии  $\text{Mg}_{0,03}\text{Ti}_2\text{S}_4$ . Разряд ячейки сопровождался сильным наклоном (спадом) кри-

вой в зависимости от величины  $x$  в формуле  $\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{S}_4$ : ( $1.3 \text{ В}$  при  $x = 0.2$ ,  $1.0 \text{ В}$  при  $x = 0.6$  и  $0.8 \text{ В}$  при  $x = 0.9$ ).

По заключению авторов статьи, тиошпинель  $\text{Ti}_2\text{S}_4$  показала среднюю ёмкость  $200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  при среднем напряжении  $1.2 \text{ В}$ . При этом удельная объёмная энергия составила приблизительно  $350 \text{ Вт}\cdot\text{ч/л}$  на первом цикле с удельной ёмкостью  $150 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  и удельной энергией  $180 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$  при последующих циклах.

### 2.2.3. Катоды органической природы

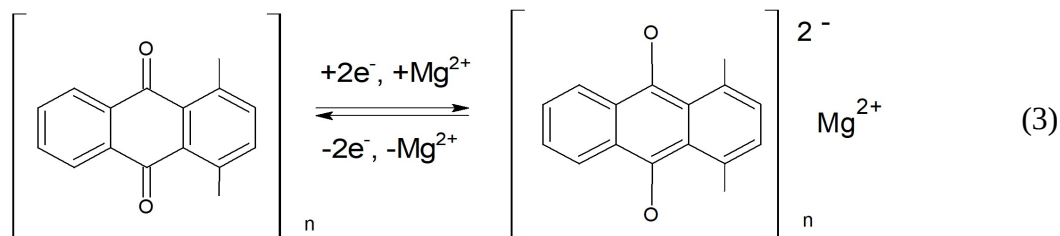
Авторами [17, 18] публикуются интересные данные об использовании ряда соединений органической природы, пригодных для использования их в качестве катодов для  $\text{Mg}$ -ХИТ. В [17] описаны материалы катодов на основе полиантрахинонов, имеющих следующие структурные формулы:



где  $\text{PAQS} \equiv 1,5$ -поли(антрахинонилсульфид),  $26\text{PAQ} \equiv 2,6$ -полиантрахинон и  $14\text{PAQ} \equiv 1,4$ -полиантрахинон.

Как оказалось, в составе с безнуклеофильным электролитом (например, таким как  $\text{MASC}$  ( $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ ),  $\text{MHCC}$  [ $\text{Mg}(\text{HMDS})_2\text{-AlCl}_3$ ] и  $\text{MTCC}$  [ $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2$ ], полимеры обладают очень низ-

кой растворимостью и за счёт ароматичности и пространственной удаленности оксогрупп способны образовывать обратимо соответствующие магниевые соли, например с  $14\text{PAQ}$ :



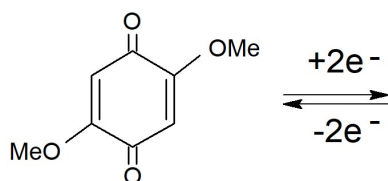
Из трёх исследованных полимеров  $14\text{PAQ}$  показал лучшие электрохимические характеристики в составе с электро-

литом  $\text{MHCC}$ , а именно стабильные данные по циклируемости ( $\geq 1000$  циклов); два разрядных ( $1.57 \text{ В}$  и  $1.48 \text{ В}$ ) и два зарядных

(1.67 и 1.79 В) пиков соответственно при скорости 0.5С; выход по ёмкости составил > 90%; удельная ёмкость разряда равнялась 104.9 мА·ч/г.

Ячейки с 14РАQ стабильно циклировались различной скоростью разряда-заряда (от 0.5 до 2.5С) без заметного спада удельной ёмкости.

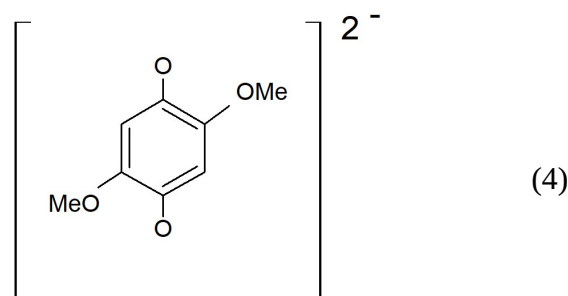
Ячейка готовилась следующим образом: кашичу, состоящую из 14РАQ, сажи и раствора ПВДФ в N-метил-2-пирролидоне (NMP) в массовом отношении 4:5:1 нанесли на фольгу из графита (марки Graftech Grafoil). Полученный таким образом катод подсушивался при 75°C в сушильном шкафу в течение 2 ч, затем вырезались заготовки электродов и подвергались окончательной вакуумной сушке при 120°C в течение не менее 12 ч. Полученный таким образом



катод в составе с Pt-рабочим электродом циклировался в составе с МНСС электролитом (0.3 М раствор в ТГФ) при комнатной температуре. Напряжения отсечки были 0.5 и 2.5 В соответственно.

Таким образом, электрохимическая система с 14РАQ показала наилучшие характеристики, однако авторы, к сожалению, не публикуют методику синтеза полимера, приводя только ссылку на дополнительную информацию в электронной форме.

В другой статье этих же авторов [18] приводится новый КАВ на основе органического соединения хиноидной структуры: 2,5-диметокси-1,4 бензохинон, обратимо циклирующегося в составе электролита [0,5М Mg(TFSI)<sub>2</sub>-2MgCl<sub>2</sub> в ДМЭ (или в G2)] согласно следующей схеме:



Как показали исследования, растворитель имел решающее значение, и ячейка, составленная с ДМЭ, показала наилучшие результаты: при разряде скоростью 0.2С,  $U_{\text{разр}} = 2.0$  В, первоначальная удельная ёмкость была 226 мА·ч/г (хотя теоретически должна была быть 319 мА·ч/г). Однако в процессе циклирования ёмкость снижалась: 118, 83 и 74 мА·ч/г на 10-, 20- и 30-м цикле соответственно. Снижение ёмкости, как полагают, связано с пассивацией магниевого электрода. Также было отмечено частичное растворение катода, которое также вносит вклад в постепенное снижение удельной ёмкости.

Резюмируя вышесказанное, отметим, что КАВ органической природы являются очень привлекательными: лучше всего показал себя полимер 14РАQ, который может быть использован при конструировании

промышленных образцов магниевых перезаряжаемых ХИТ.

#### 2.2.4. Разработка высокоэнергетических магниевых ХИТ с халькогенидными и галогенидными катодными материалами

ХИТ с катодами из наиболее активных, электроотрицательных элементов, таких как галогениды и халькогениды, должны обладать максимальными электрохимическими характеристиками. Однако благодаря их высокой активности в литературе имеется незначительное количество информации, посвященной применению данных материалов для концептуальной ячейки типа Mg||X, где X = Se, S, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>.

В [2, 19] приводятся примеры использования селена и серы в качестве КАВ. Ввиду большой склонности халькогенидов к растворимости в органиче-

ских электролитах авторы, исследуя различные типы безнуклеофильных электролитов, остановились на ВСМ типа  $[Mg(ДМЭ)_n]^{2+} 2[FTNB]^-$ , где ДМЭ есть диметоксиэтан,  $FTNB^- \equiv \{FB[OCH(CF_3)_2]_3\}$ - (фтор-трис(2Н-гексафтороизопропил)борат) (описанный выше).

Селен как полупроводник обладает повышенной электропроводностью по сравнению с серой, и поэтому он был исследован в первую очередь. Выход по ёмкости на первом цикле ячейки  $Mg||Se(C)$  составил 615 мА·ч/г на седьмом цикле, снизился до устойчивого значения 600 мА·ч/г на последующих циклах. Перенапряжение составило 620 мВ на первом цикле и 330 мВ – на последующих при циклировании с удельной плотностью тока 0.0066 А/г. При увеличении скорости циклирования (0.1; 0.25; 0.5; 1.0 А/г) удельная ёмкость составила 512, 477, 432 и 405 мА·ч/г соответственно. Однако, достигнув максимальных значений на сотом (100) цикле, удельная ёмкость начала снижаться и на 200-м цикле составила 361 мА·ч/г.

Примерно так же вела себя система  $Mg||S(C)$ , показав максимум удельной ёмкости на первом цикле (1081 мА·ч/г) с НРЦ, равным приблизительно 1.1 В, и удельной энергией 900 Вт·ч/кг. В течение 30 циклов значения оставались постоянными, после чего стало заметным снижение электрохимических характеристик.

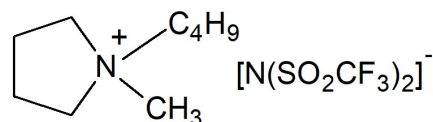
В результате проведения анализа  $Mg||Se(C)$  и  $Mg||S(C)$  ячеек было найдено, что в процессе перезаряда в толще электролита и на поверхности магниевых анода произошли изменения: появление окрашенных образований в растворе электролита и появлением тёмного покрытия на аноде. Такое явление характерно при образовании полисульфидов/полиселенидов, что ограничивает использование серы и селена в проектировании перезаряжаемых Mg-ХИТ.

Несмотря на указанные недостатки магниевых халькогенидных концептуальных источников, работы по поиску подходящих

электролитов и совместимых границ электрод/электролит ведутся.

Использование брома в качестве КАВ описано в [2, 20]. Авторами была собрана ячейка, представляющая собой двухсекционную конструкцию, содержащую анолит и католит. Анолит состоял из соли магния  $Mg(TFSI)_2$ , растворённой в смеси ДМЭ и G2 в отношении 1:1. Католит содержал два компонента:

- а) раствор  $Mg(TFSI)_2$  в  $PYR_{14}TFSI$ , где  $PYR_{14}TFSI$  – 1-бутил-1-метил пирролидиния бис(трифторометансульфонил)имид;



- б) раствор КАВ: активный бром  $[MgBr_2, Mg(Br_3)_2, Br_2]$ .

Католит отделён от анолита пористой стеклянной перегородкой (фриттой), во избежание проникновения ионов  $Br_3^-$  в анолит, что может привести к короткому замыканию. Ячейка собиралась в разряженном состоянии, т. е. католит содержал бромид  $MgBr_2$  (концентрацией 0.05М). Концентрация  $Mg(TFSI)_2$  составляла 0.1М.

В качестве катодного токоотвода использовалась графитовая фольга. Материалом анода и электрода сравнения была магниевая фольга.

Ячейка заряжалась плотностью тока  $i = 0.4 \text{ мА/см}^2$  в течение 2 часов до напряжения отсечки  $U_{отс} = 3.7 \text{ В}$ . Разряд протекал по довольно плавной кривой, соответствующей 2.4 В, плавно снижающейся до 2.0 В (что соответствовало удельной ёмкости 275 мА·ч/г ( $MgBr_2$ )), и далее до напряжения отсечки (1.5 В).

Циклирование ячейки приводило к постепенному окрашиванию первоначально бесцветного анолита в светло-жёлтый цвет, что свидетельствовало о проникновении ионов  $Br_3^-$  в анолит, при этом удельная ёмкость снижалась (с выходом по ёмкости от 96% первоначального значения до 50% на 20-м цикле). После чего ячейку отключали

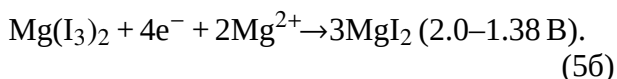
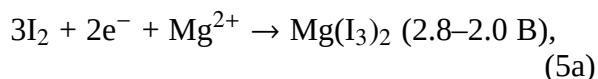


ли. В процессе циклирования перенапряжение составило всего 23 мВ на первом цикле и 19 мВ на последующих.

Главными выводами при эксплуатации ячейки были следующие:

- возможность конструирования ХИТ с использованием диафрагмы с диаметром пор менее 4 мкм;
- циклируемость ограничена 20 циклами;
- напряжение разряда  $U_{\text{разр}} \geq 2.0$  В, что делает ХИТ работоспособным для непerezаряжаемых источников тока с токами разряда, не превышающими 0.4 мА/см<sup>2</sup>;
- возможно изготовление ХИТ с использованием полимерных электролитов.

В отличие от ячейки бром-магниевая, система йод-магниевая заметно отличается. Авторы [21] предлагают образец перезаряжаемого источника  $\text{Mg}||\text{I}_2(\text{C})$ , где в качестве анода используется магниевая фольга, катодом является полотно из активированного углерода, пропитанное йодом, а в качестве электролита использовался бис(триметилсилил)амид магния  $\text{Mg}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}^--\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  совместно с  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{MgCl}_3$ , растворённых в тетраглиме (G4). Сепаратором служила диафрагма из стекловолокна. Пропитка углеродного токоотвода осуществлялась путём прогрева смеси АУП (полотно из активированного угля) с элементарным йодом в специальном герметичном контейнере, заполненном аргоном, при 135°C. При циклировании наблюдалось два анодных пика при 2.2 и 2.7 В и два катодных при 2.2 и 1.8 В. С помощью ИКС с Фурье-преобразованием доказан двухступенчатый механизм разряда ячейки, протекающий по следующей схеме:



Ячейка циклировалась 120 раз без изменения характеристик, а именно при разряде со скоростью 0.5С удельная ёмкость составила 180 мА·ч/г, а при разряде со скоростью 1С – 140 мА·ч/г, при этом удельная энергия составила приблизительно 400 Вт·ч/кг, это

в 2 раза выше, чем при циклировании ячейки с фазой Шевреля ( $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ).

На рис. 21 представлено схематическое изображение перезаряжаемой магниево-йодной батареи. Из рис. 21, а следует,

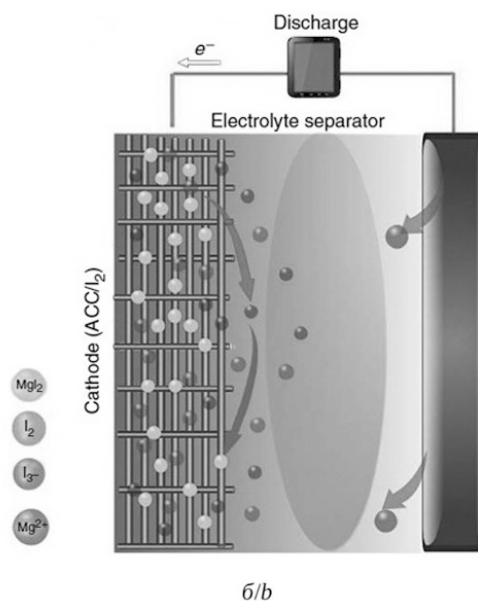
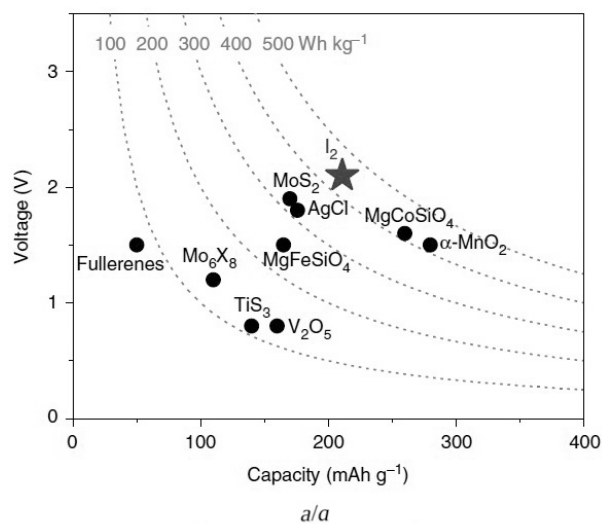


Рис. 21. Схематическое изображение перезаряжаемой магниево-йодной батареи: а – ёмкость и напряжение йодного катода по сравнению с зарегистрированными катодами перезаряжаемых магниевых батарей; б – схема перезаряжаемых батарей  $\text{Mg}/\text{I}_2$  [21]

Fig. 21. Schematic illustration of the rechargeable magnesium-iodine battery: а – the capacity and the voltage of the iodine cathode compared with the reported cathodes of the rechargeable magnesium batteries; б – the scheme of the rechargeable  $\text{Mg}/\text{I}_2$  batteries [21]

что по основным энергетическим характеристикам (напряжению, удельной емкости и мощности) йодный катод превышает изученные катодные материалы перезаряжаемых магниевых батарей.

Последний вывод хорошо подтверждается результатами исследований, приведенными на рис. 22, на котором представлена электрохимическая характеристика перезаряжаемого ХИТ типа Mg/I<sub>2</sub>(C) в сравнении с магниевыми источниками тока на основе других КАВ (рис. 22, *г*).

### 2.2.5. Сравнение характеристик Mg-ХИТ с различными катодными материалами

Суммируя всё вышесказанное о применении различных катодов в Mg-ХИТ, можно отметить, что имеется ряд КАВ, обеспечивающих многократное циклирование без су-

щественного изменения электрохимических характеристик. Это следующие системы: Mg||Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(C), Mg||14PAQ(C), а также ряд систем с числом циклов, превышающих 100 – Mg||Se(C) и Mg||I<sub>2</sub>(C).

Кроме того, необходимо отметить, что в настоящий момент исследуются различные типы электролитов и смесей из них, а также всевозможные сепарационные материалы, подходящие для Mg-ХИТ с высокими удельными характеристиками. Среди таких материалов следует прежде всего отметить S (сера) и её соединения; Br<sub>2</sub> (бром) и его соединения и ряд других КАВ.

В табл. 4 приведён ряд коммерчески целесообразных КАВ для создания циклируемых магниевых химических источников тока.

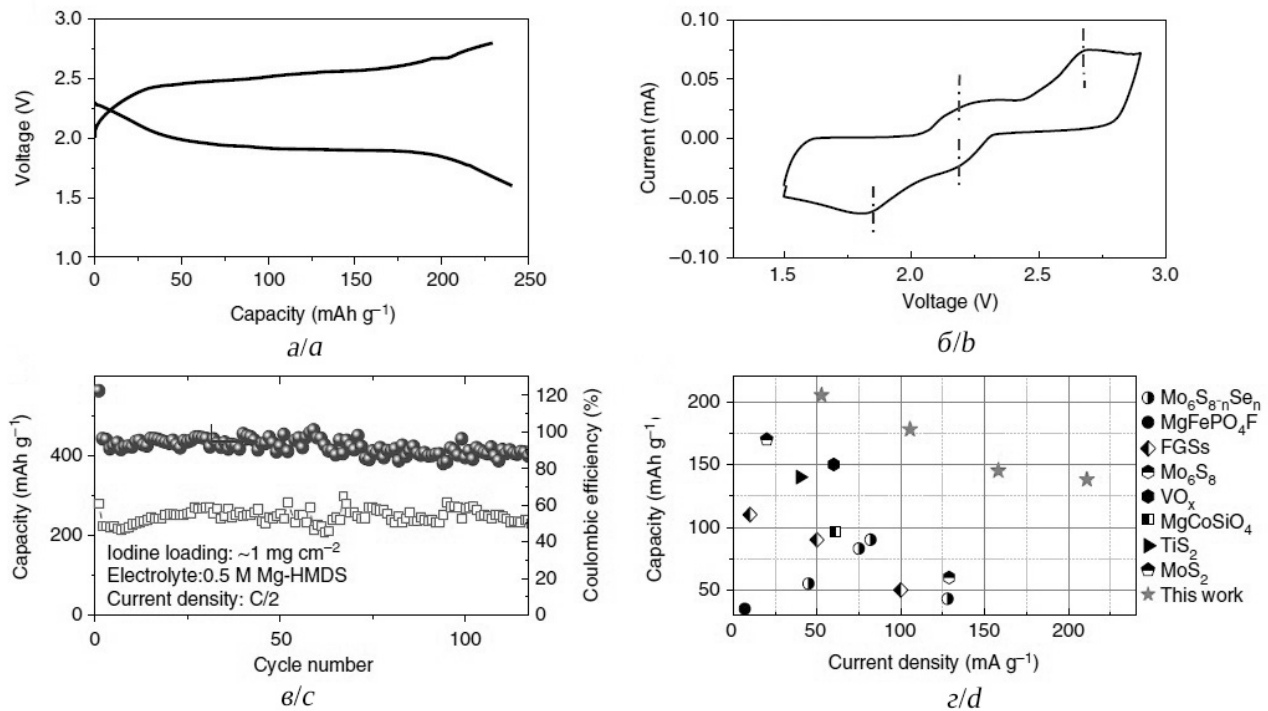


Рис. 22. Электрохимические характеристики перезаряжаемой батареи Mg/I<sub>2</sub> с катодом ACC/I<sub>2</sub>: *а* – типичные разрядные и зарядные кривые батареи Mg/I<sub>2</sub>; *б* – циклическая вольтамперограмма батареи Mg/I<sub>2</sub>, скорость сканирования 0.1 мВ/с; *в* – циклическая стабильность батареи Mg/I<sub>2</sub> при 0.5C (105.5 мА/г); *г* – номинальная мощность батареи Mg/I<sub>2</sub> с катодом ACC/I<sub>2</sub>. Скоростные характеристики других катодных материалов приведены для сравнения [21]

Fig. 22. The electrochemical characteristics of the rechargeable Mg/I<sub>2</sub> battery with the ACC/I<sub>2</sub> cathode: *a* – the typical charge and discharge curves of the Mg/I<sub>2</sub> battery; *b* – the cyclic voltammogram of the Mg/I<sub>2</sub> battery (the scanning speed being 0.1 mV/s); *c* – cyclic stability of the Mg/I<sub>2</sub> battery at 0.5C (105.5 mA/g); *d* – rated power of the Mg/I<sub>2</sub> battery with the ACC/I<sub>2</sub> cathode. The speed characteristics of other cathode materials are given for comparison [21]

Таблица 4 / Table 4

Список катодных материалов, пригодных для создания циклируемых магниевых химических источников тока

The list of cathode materials suitable for creating cycled magnesium chemical current sources

КАВ	Электролит	Циклы	Скорость разряда	Удельная ёмкость, мА·ч/г	Напряжение, В	Экологическая опасность	Сложность синтеза, баллы
Mo <sub>6</sub> S <sub>6</sub> Se <sub>2</sub>	Mg[AlCl <sub>2</sub> BuEt] <sub>2</sub> , ТГФ	4000	С	100	1.0	НО	7
MoS <sub>2</sub>	То же	50	С/8	175	1.8	НО	1
TiS <sub>2</sub>	Mg[AlPh(OPh) <sub>3</sub> ]	40	С/10	150	0.7	НО	1
Ti <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	То же	40	С/10	150	1.2	НО	2
MnO <sub>2</sub>	Mg(TFSI) <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> /ДМЭ	100	0.02	12.6	0.86; 0.52	НО	1
14PAQ	Mg(TFSI) <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> /ДМЭ	1000	С	100	1.6	МО	9
S	Mg(HMDS) <sub>2</sub> -AlCl <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> /TG DME	20	С/10	800	1.4	НО	1
Se	MgF <sub>2</sub> +20[(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>3</sub> B	200	С/10	500	0.9	О	1
I <sub>2</sub>	Mg(HMDS) <sub>2</sub> -AlCl <sub>3</sub> -MgCl <sub>2</sub> /TG DME	125	С/2	210	2.0	МО	1
Br <sub>2</sub>	Mg(TFSI) <sub>2</sub> , PYR <sub>14</sub> ×TFSI/ДМЭ +Cl <sub>2</sub>	20	0.4	275	2.4	О	1

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведённого выше перечня электрохимических систем, пригодных для конструирования магниевых ХИТ, следует выделить системы с выбранным электролитом и с выбранным КАВ.

Итак, с точки зрения практической целесообразности к выбору электролита следует подходить, учитывая, прежде всего, распространённость соединения; сложность синтеза; экологическую (без)опасность конечного продукта и промежуточных продуктов; стоимость и ряд других факторов.

Как было показано, к наиболее устойчивым индифферентным ААВ, КАВ и к токоотводам с хорошими ионизационными свойствами относятся карбораны типа Mg(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>; гексафторизопропанол-бораты {MgF<sub>2</sub> + 20 [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]<sub>3</sub>B} и гексафторизопропанол-алюминаты {Mg[(HFIP)<sub>4</sub>Al]<sub>2</sub>} {HFIP≡[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]}.

Разберём каждое из соединений отдельно. Карбораны, или барены, подробно описанные в [22] и обзоре [1], имеют сложную икосаэдрическую кристаллическую

формулу, мета-изомер которой, а именно m-Mg(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>, имеет практическое значение для производства перезаряжаемых Mg-ХИТ.

Как было описано выше, синтез подобного класса веществ отличается многостадийностью, с участием серебросодержащих соединений, а, следовательно, синтез Mg(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub> очень дорог и кропотлив. Кроме всего прочего, бораны отличаются высокой токсичностью и поэтому могут быть синтезированы только в специально оборудованных условиях. Однако при широкомасштабном производстве, с учётом его расхода (пропитка стекловолоконного сепаратора 1М раствором Mg(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>) в тетраглиме), производство карборана будет окупаться.

Следующие два типа электролитов – гексафтороизопропанолбораты и гексафтороизопропанолалюминаты – по-видимому, значительно менее дороги благодаря недефицитности исходных продуктов. Синтез гексафтороизопропанола (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH и его комплексной соли Mg[Al(HFIP)<sub>4</sub>] можно осуществить

не только в промышленных масштабах, но и в лабораторных условиях [1]. Однако следует отметить, что синтез осуществляется с учётом образования токсичных фторорганических веществ и поэтому должен иметь соответствующую оснастку.

В качестве альтернативы приведённым наиболее устойчивым электролитам можно привести менее опасные, достаточно дешёвые фенил- (или п-метилфенил-)содержащие электролиты, такие как  $2\text{PhMgCl} + \text{AlCl}_3$  (АРС);  $4\text{PhMgCl} + \text{Al(OPh)}_3$ ;  $2\text{MePhMgCl} + \text{AlCl}_3$ ;  $4\text{MePhMgCl} + \text{Al(OPhMe)}_3$ . Данные электролиты совместимы с большинством типов ААВ и КАВ, однако при этом необходим подбор коррозионностойких тоководов.

К сожалению, выбор КАВ далеко не так богат: большинство катодных материалов может использоваться только для непerezаряжаемых Mg-ХИТ. Если все КАВ условно разделить на неограниченно-циклируемые ( $\geq 1000$  циклов), ограниченно-циклируемые ( $100 \leq C \leq 1000$ ) и малоциклируемые ( $20 \leq C \leq 100$ ) КАВ, то среди неограниченно-циклируемых будут, по-прежнему, значимыми фаза Шевреля ( $\text{Mo}_6\text{S}_8$ ) и 1,4-полиантрахиноны (14РАQ).

Среди ограниченно-циклируемых КАВ можно привести селен и йод.

Фаза Шевреля (ФШ), содержащая селен,  $\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}\text{Se}_y$ , где  $y = 1$  или  $2$ , выдерживает более 4000 циклов без изменения электрохимических характеристик ( $U_{\text{НРЦ}} = 1.1$  В,  $U_{\text{раб}} = 1.0$  В,  $Q = 100$  мА·ч/г). Фаза Шевреля является, таким образом, наиболее стабильно циклируемым КАВ и может быть использована в различных источниках тока. Одна-

ко необходимо отметить, что сама методика приготовления КАВ является достаточно энергозатратной: спекание порошков  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ , Мо и Си протекает при 1150 и 1250°C в течение 7 суток в инертной или инертно-разреженной атмосфере. Следовательно, для создания, например, источника тока ёмкостью 100 А·ч потребуется не менее 1 кг ФШ, и здесь следует оценить не только массы исходных продуктов, но и расход электроэнергии, расход дополнительных материалов (кварцевую ампулу), ресурс нагревательных элементов электропечи.

Катоды на основе полиантрахинонов (14РАQ) более привлекательны, поскольку источником сырья может быть любая каменноугольная смола; согласно данным китайских исследователей [17], ячейка, содержащая  $\text{Mg}||14\text{РАQ}$ , показала  $U_{\text{разр}} = 1.6\text{--}1.7$  В,  $Q = 130$  мА·ч/г на первых семи циклах, не менее 100 мА·ч/г на 100-м цикле и  $105 \text{ мА} \times \text{ч/г}$  на 1000-м цикле, т. е. наблюдается стабильная работа ХИТ. В качестве электролита можно также использовать фторалюминатные электролиты  $\{\text{Mg}[\text{Al}(\text{HFIP})_4]\}$  в виде пропитанного в ТГФ или ДМЭ стекловолоконного сепаратора.

Одним из наиболее доступных КАВ для предполагаемого перезаряжаемого Mg-ХИТ является элементарный йод. Ячейка  $\text{Mg}||\text{I}_2(\text{C})$  показала  $U_{\text{раб}} = 2.0$  В, удельную ёмкость 180 мА·ч/г при разряде со скоростью 0.5С и 140 мА·ч/г при разряде 1С с удельной энергией по массе 400 Вт·ч/кг.

Все вышеприведённые КАВ могут быть использованы для создания потенциального Mg-ХИТ перезаряжаемого типа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-3-20>
2. 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://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>

3. 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://doi.org/10.1007/978-3-319-65067-8>

4. Periyapperuma K., Tran T. T., Purcell M. I., Obovac M. N. The Reversible Magnesiumation of Pb //

- Electrochimica Acta. 2015. Vol. 165. P. 162–165. <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.006>
5. Murgia F., Weldekidan E. T., Stievano L., Monconduit L., Berthelot R. First investigation of indium-based electrode in Mg-battery // *Electrochemistry Communications*. 2015. Vol. 60. P. 56–59. <https://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2015.08.007>
6. Аурбах Д., Гофер Й., Шехтер А., Жонгуа Л., Гизбар Х.; БАР-ИРАЛ ЮНИВЕРСИТИ (IL). Перезаряжаемые гальванические элементы с высокой плотностью энергии и неводные электролиты. Патент № 2277272 РФ, МПК H01M 6/14 H01M 10/40. № 2002113098/09; Заявл. 17.10.00; Опубл. 27.05.06, Бюл. № 15.
7. Muldoon J., Bucur C. B., Gregory T. Ferret 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://doi.org/10.1002/anie.201700673>
8. 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://doi.org/10.1021/cr500049y>
9. Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries // *Nature*. 2000. Vol. 407. P. 724–727. <https://doi.org/10.1038/35037553>
10. Mohtadi R., Mizuno F. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014. Vol. 5. P. 1291–1311. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.143>
11. Морачевский А. Г., Попович А. А. Магний-ионные аккумуляторы – новое направление исследований // *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*. 2019. Т. 25, № 3. С. 133–139. <https://doi.org/10.18721/JEST.25312>
12. Gregory T. D., Hoffman R. J., Winterton R. C. Non-aqueous Electrochemistry of Magnesium: Applications to Energy Storage // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137, № 3. P. 775–780. <https://doi.org/10.1149/1.2086553>
13. Liang Y., Feng R., Yang S., Ma H., Liang J., Chen J. Rechargeable Mg Batteries with Graphene-like MoS<sub>2</sub> Cathode and Ultrasmall Mg Nanoparticle Anode // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23, iss. 5. P. 640–643. <https://doi.org/10.1002/adma.201003560>
14. Li X.-L., Li Y.-D. MoS<sub>2</sub> Nanostructures : Synthesis and Electrochemical Mg<sup>2+</sup> Intercalation // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 37. P. 13893–13900. <https://doi.org/10.1021/jp0367575>
15. Sun X., Bonnick P., Duffort V., Liu M., Rong Z., Persson K. A., Ceder G., Nazar L. F. A high capacity thiospinel cathode for Mg batteries // *Energy Environ. Sci.* 2016. Vol. 9. P. 2273. <https://doi.org/10.1039/C6EE00724D>
16. Amir N., Vestfrid Y., Chusid O., Gofer Y., Aurbach D. Progress in non-aqueous magnesium electrochemistry // *J. Power Sources*. Vol. 174, iss. 2. P. 1234–1240. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.206>
17. Pan B., Huang J., Feng Zh., Zeng L., He M., Zhang L., Vaughey J. T., Bedzyk M. J., Fenter P., Zhang Z., Burrell A. K., Liao C. Polyanthraquinone-Based Organic Cathode for High-Performance Rechargeable Magnesium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, iss. 14. P. 1600140. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600140>
18. Pan B., Zhou D., Huang J., Zhang L., Burrell A. K., Vaughey J. T., Zhang Zh., Liao Ch. 2,5-Dimethoxy-1,4-Benzoquinone (DMBQ) as Organic Cathode for Rechargeable Magnesium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 3. P. A580–A583. <https://doi.org/10.1149/2.0021605jes>
19. Zhang Zh., Cui Z., Qiao L., Guan J., Xu H., Wang X., Hu P., Du H., Li S., Zhou X., Dong S., Liu Zh., Cui G., Chen L. Novel desing concepts of efficient Mg-ion electrolytes toward high-performance magnesium-selenium and magnesium-sulfur batteries // *Adv. Energy Mater.* 2017. № 1602055. P. 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602055>
20. Xiahui Yao, Jingru Luo, Qi Dong, Dunwei Wang. A rechargeable Non-aqueous Mg-Br<sub>2</sub> battery // *Nano Energy*. 2016. Vol. 28. P. 440–446. <https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.003>
21. Tian H., Gao T., Li X., Wang X., Luo Ch., Fan X., Yang Ch., Suo L., Ma Zh., Han W., Wang Ch. High power rechargeable magnesium/iodine battery chemistry // *Nature Communications*. 2017. Vol. 8. Article number 14083. <https://doi.org/10.1038/ncomms1483>
22. Bulut S., Klose P., Huang M.-M., Weingärtner H., Dyson P. J., Laurenczy G., Friedrich Ch., Menz J., Kümmerer K., Krossing I. Synthesis of room-temperature ionic liquids with the weakly coordinating [Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anion [R<sup>F</sup>=C(H)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and the determination of their principal physical properties // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. P. 13139–13154. <https://doi.org/10.1002/chem.201000982>

## REFERENCES

1. 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://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-1-3-20>
2. 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://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>

3. 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://doi.org/10.1007/978-3-319-65067-8>
4. Periyapperuma K., Tran T. T., Purcell M. I., Obovac M. N. The Reversible Magnesiumation of Pb. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 165, pp. 162–165. <https://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.006>
5. Murgia F., Weldekidan E. T., Stievano L., Monconduit L., Berthelot R. First investigation of indium-based electrode in Mg-battery. *Electrochemistry Communications*, 2015, vol. 60, pp. 56–59. <https://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2015.08.007>
6. Aurbach D., Gofer Y., Schechter A., Zhogua L., Gizbar H. *Perezaryazhaemye galvanicheskiele elementy s vysokoi plotnostyu energii i nevodnye electrolity* [Rechargeable high energy density electrochemical cells and non-aqueous electrolytes]; Bar-Ilan University, assignee. Russian Federation patent RF no. 2277272, 2006 May 27 (in Russian).
7. 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://doi.org/10.1002/anie.201700673>
8. 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://doi.org/10.1021/cr500049y>
9. Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. *Nature*, 2000, vol. 407, pp. 724–727. <https://doi.org/10.1038/35037553>
10. Mohtadi R., Mizuno F. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2014, vol. 5, pp. 1291–1311. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.143>
11. Morachevskii A. G., Popovich A. A. Magnesium-ion batteries – a new direction of research. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbPU. Estestvennye i inzhenernye nauki*, 2019, vol. 25, no. 3, pp. 133–139 (in Russian). <https://doi.org/10.18721/JEST.25312>
12. Gregory T. D., Hoffman R. J., Winterton R. C. Non-aqueous Electrochemistry of Magnesium: Applications to Energy Storage. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 3, pp. 775–780. <https://doi.org/10.1149/1.2086553>
13. Liang Y., Feng R., Yang S., Ma H., Liang J., Chen J. Rechargeable Mg Batteries with Graphene-like MoS<sub>2</sub> Cathode and Ultrasmall Mg Nanoparticle Anode. *Adv. Mater.*, 2011, vol. 23, iss. 5, pp. 640–643. <https://doi.org/10.1002/adma.201003560>
14. Li X.-L., Li Y.-D. MoS<sub>2</sub> Nanostructures : Synthesis and Electrochemical Mg<sup>2+</sup> Intercalation. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, no. 37, pp. 13893–13900. <https://doi.org/10.1021/jp0367575>
15. Sun X., Bonnick P., Duffort V., Liu M., Rong Z., Persson K. A., Ceder G., Nazar L. F. A high capacity thiospinel cathode for Mg batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, pp. 2273. <https://doi.org/10.1039/C6EE00724D>
16. Amir N., Vestfrid Y., Chusid O., Gofer Y., Aurbach D. Progress in non-aqueous magnesium electrochemistry // *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, iss. 2, pp. 1234–1240. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.206>
17. Pan B., Huang J., Feng Zh., Zeng L., He M., Zhang L., Vaughey J. T., Bedzyk M. J., Fenter P., Zhang Z., Burrell A. K., Liao C. Polyanthraquinone-Based Organic Cathode for High-Performance Rechargeable Magnesium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 6, iss. 14, pp. 1600140. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600140>
18. Pan B., Zhou D., Huang J., Zhang L., Burrell A. K., Vaughey J. T., Zhang Zh., Liao Ch. 2,5-Dimethoxy-1,4-Benzoquinone (DMBQ) as Organic Cathode for Rechargeable Magnesium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, no. 3, pp. A580–A583. <https://doi.org/10.1149/2.0021605jes>
19. Zhang Zh., Cui Z., Qiao L., Guan J., Xu H., Wang X., Hu P., Du H., Li S., Zhou X., Dong S., Liu Zh., Cui G., Chen L. Novel desing concepts of efficient Mg-ion electrolytes toward high-performance magnesium-selenium and magnesium-sulfur batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2017, № 1602055, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602055>
20. Xiahui Yao, Jingru Luo, Qi Dong, Dunwei Wang. A rechargeable Non-aqueous Mg-Br<sub>2</sub> battery. *Nano Energy*, 2016, vol. 28, pp. 440–446. <https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.003>
21. Tian H., Gao T., Li X., Wang X., Luo Ch., Fan X., Yang Ch., Suo L., Ma Zh., Han W., Wang Ch. High power rechargeable magnesium/iodine battery chemistry. *Nature Communication*, 2017, vol. 8, article no. 14083. <https://doi.org/10.1038/ncomms1483>
22. Bulut S., Klose P., Huang M.-M., Weingärtner H., Dyson P. J., Laurenczy G., Friedrich Ch., Menz J., Kümmerer K., Krossing I. Synthesis of room-temperature ionic liquids with the weakly coordinating [Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>−</sup> anion [R<sup>F</sup>=C(H)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and the determination of their principal physical properties. *Chem. Eur. J.*, 2010, vol. 16, pp. 13139–13154. <https://doi.org/10.1002/chem.201000982>

Поступила в редакцию 02.06.22; одобрена после рецензирования 10.06.2022; принята к публикации 23.06.2022  
The article was submitted 02.06.22; approved after reviewing 10.06.2022; accepted for publication 23.06.2022