

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

$\text{Cd} | \text{KOH} | \text{NiOOH}$

$\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} | \text{MnO}_2$

$\text{Li} | \text{LiClO}_4 | \text{MnO}_2$

$\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2$

$\text{H}_2 | \text{KOH} | \text{O}_2$

ЭХЭ

**2022**

**ТОМ 22 № 2**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 22      № 2      2022**

Основан в 2001 г.      Founded in 2001  
Выходит 4 раза в год      4 issues per year

**ISSN 1608-4039**

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

*Electrochemical Energetics*  
**Volume 22      No. 2      2022**

**Главный редактор**

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

**Заместитель главного редактора**

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

**Ответственный секретарь**

д-р хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

**Редакционная коллегия:**

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфкович* (Россия)

д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)

д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)

д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)

д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)

д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)

д-р хим. наук, акад. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

**Editor-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

**Deputy Editors-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

**Executive Secretary**

Dr. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

**Editorial Board:**

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volkovich* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)

Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)

Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS

*Andrey B. Yaroslavtsev* (Russia)

**Адрес учредителя, издателя  
и издательства (редакции):**

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: [info@energetica.sgu.ru](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

**Address for Correspondence:**

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

#### СОДЕРЖАНИЕ

Гоффман В. Г., Гороховский А. В.,  
Макарова А. Д., Третьяченко Е. В.,  
Викулова М. А., Байняшев А. М.,  
Колоколова Е. В., Телюкова Т. С.  
Импедансная спектроскопия  
модифицированных титанатов калия. I

61

Грызлов Д. Ю., Кулова Т. Л.,  
Скундин А. М.  
Исследование обратимого  
электрохимического внедрения  
лития в бор

100

Родионов В. В., Ничволодин А. Г.,  
Казаринов И. А.  
Химические источники тока с магниевым  
анодом: электродные материалы  
и их свойства

70

#### ХРОНИКА

АЛЕКСАНДР МОРДУХАЕВИЧ  
СКУНДИН (к восьмидесятипятилетию  
со дня рождения)

107

ISSN 1608-4039 (print)  
ISSN 1680-9505 (online)

Электронная версия журнала представлена на сайте:  
<https://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: правила приема и оформления рукописей статей, порядок рецензирования, условия подписки, а также полные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации статей и ключевые слова на русском и английском языках

CONTENTS

*Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V.,  
Makarova A. D., Tretyachenko E. V.,  
Vikulova M. A., Bainyashev A. M.,  
Kolokolova E. V., Teliukova T. S.*

Impedance spectroscopy of modified  
potassium titanates. I

61

*Rodionov V. V., Nichvolodin A. G.,  
Kazarinov I. A.*

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

70

*Gryzlov D. Yu., Kulova T. L.,  
Skundin A. M.*

Study of the reversible electrochemical  
insertion of lithium into boron

100

---

**CHRONICLE**

---

ALEKSANDR MORDUKHAEVICH  
SKUNDIN 85<sup>th</sup> Anniversary

107

ISSN 1608-4039 (print)  
ISSN 1680-9505 (online)

The electronic version of the journal is presented on the  
website: <https://energetica.sgu.ru/>

It contains general information about the journal: the  
rules for accepting and formatting manuscripts, the  
procedure for reviewing, subscription terms, as well as  
full versions of journal issues since 2012, abstracts of  
articles and keywords in Russian and English

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 61–69

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 61–69

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-61-69>, EDN: VEPМКЕ

Научная статья

УДК 546.56

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ. I

**В. Г. Гоффман**<sup>✉</sup>, **А. В. Гороховский**, **А. Д. Макарова**, **Е. В. Третьяченко**, **М. А. Викулова**,  
**А. М. Байняшев**, **Е. В. Колоколова**, **Т. С. Телюкова**

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.  
Россия, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77*

**Гоффман Владимир Георгиевич**, доктор химических наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>, [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru)

**Гороховский Александр Владиленович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru)

**Макарова Анна Дмитриевна**, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>, [gnmak@mail.ru](mailto:gnmak@mail.ru)

**Третьяченко Елена Васильевна**, кандидат химических наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>, [trev07@rambler.ru](mailto:trev07@rambler.ru)

**Викулова Мария Александровна**, кандидат химических наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>, [vikulovama@yandex.ru](mailto:vikulovama@yandex.ru)

**Байняшев Алексей Михайлович**, аспирант, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>, [ambal281191@gmail.com](mailto:ambal281191@gmail.com)

**Колоколова Елена Васильевна**, кандидат химических наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0003-1523-5251>, [elenkol@rambler.ru](mailto:elenkol@rambler.ru)

**Телюкова Татьяна Сергеевна**, студент, <https://orcid.org/0000-0002-3102-975X>, [telyukova02@mail.ru](mailto:telyukova02@mail.ru)

**Аннотация.** Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические и электрофизические свойства титанатов калия, протонированных и модифицированных йодидом серебра, которые могут найти применение в накопителях энергии. Показано, что диэлектрические потери на средних и высоких частотах слабо зависят от поляризующего напряжения. Установлено, что перенос в модифицированном титанате калия может осуществляться по ионам калия и серебра. Предложена эквивалентная схема процесса, вычислены значения импедансов Варбурга.

**Ключевые слова:** титанат калия, йодид серебра, протонирование, тангенс потерь, импеданс, проводимость, диэлектрическая проницаемость

**Для цитирования:** Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Макарова А. Д., Третьяченко Е. В., Викулова М. А., Байняшев А. М., Колоколова Е. В., Телюкова Т. С. Импедансная спектроскопия модифицированных титанатов калия. I // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 61–69. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-61-69>, EDN: VEPМКЕ

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

Article

### Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. I

**V. G. Goffman**<sup>✉</sup>, **A. V. Gorokhovsky**, **A. D. Makarova**, **E. V. Tretyachenko**, **M. A. Vikulova**,  
**A. M. Bainyashev**, **E. V. Kolokolova**, **T. S. Teliukova**

*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia*

**Vladimir G. Goffman**, <https://orcid.org/0000-0002-2119-7688>, [vgoff@mail.ru](mailto:vgoff@mail.ru)

**Alexander V. Gorokhovsky**, <https://orcid.org/0000-0002-4210-3169>, [algo54@mail.ru](mailto:algo54@mail.ru)

**Anna D. Makarova**, <https://orcid.org/0000-0002-9553-4659>, gnmak@mail.ru

**Elena V. Tretyachenko**, <https://orcid.org/0000-0001-9095-0920>, trev07@rambler.ru

**Mariya A. Vikulova**, <https://orcid.org/0000-0003-0092-6922>, vikulovama@yandex.ru

**Alexey M. Bainyashv**, <https://orcid.org/0000-0003-1562-1187>, ambal281191@gmail.com

**Elena V. Kolokolova**, <https://orcid.org/0000-0003-1523-5251>, elenkol@rambler.ru

**Tatiana S. Teliukova**, <https://orcid.org/0000-0002-3102-975X>, telyukova02@mail.ru

**Abstract.** The electrochemical and electrophysical properties of the protonated and modified with silver iodide potassium titanates, which can be applied in energy storage units, have been investigated by impedance spectroscopy. It has been shown that the dielectric losses at medium and high frequencies are weakly dependent on the polarizing voltage. It has also been established that transfer in modified potassium titanate can be made through potassium and silver ions. The equivalent scheme of the process has been proposed and the magnitudes of the Warburg impedances have been calculated.

**Keywords:** potassium titanate, silver iodide, protonation, loss tangent, impedance, conductivity, permittivity

**For citation:** Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Makarova A. D., Tretyachenko E. V., Vikulova M. A., Bainyashv A. M., Kolokolova E. V., Teliukova T. S. Impedance spectroscopy of modified potassium titanates. I. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 61–69 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-61-69>, EDN: VEPMKE

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

## ВВЕДЕНИЕ

Свойства полтитанатов калия (ПТК) [1, 2] весьма сильно зависят как от модифицирующих материалов, так и от способов их температурной обработки. ПТК, модифицированные и обработанные разными методами, могут обладать свойствами полупроводников, ионных проводников, релаксаторов. В последнее время был проведён комплекс работ по исследованию влияния ряда оксидов на свойства йодида серебра (далее – AgI) [3], однако влияние ПТК на свойства AgI еще недостаточно изучено.

Настоящая работа посвящена исследованию титанатов калия, протонированных и модифицированных AgI, методом импедансной спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез титанатов калия (ТК), модифицированных AgI, проводили методом механического смешивания ТК с добавками AgI в количестве от 0.5 до 50 масс.% с последующим отжигом при температурах 600, 700 и 800°C. Такой набор температур подобран для возможного внедрения AgI в межслоевые пространства ТК, учитывая, что темпе-

ратура плавления AgI приблизительно равна 554°C, а температура разложения выше 560°C [4]. Однако в работе [5] показано, что AgI в стекольной матрице показал себя устойчивым вплоть до 870°C, поэтому можно предположить, что AgI в матрице ТК также не подвергнется разложению.

Протонирование ТК проводили путём добавления к водной суспензии, содержащей базовый ТК, определённых количеств 10%-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до получения стабильных значений pH [6].

Фазовый состав полученных композиционных материалов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) в диапазоне углов 2θ от 5 до 60 градусов на CuK<sub>α1</sub>-излучении (λ = 0.15406 нм). С помощью обработки данных методом Ритвельда уточнены параметры кристаллических фаз модифицированного ПТК, которые оказались близки к литературным значениям.

Исследования электрохимических свойств композиционных материалов с ПТК, модифицированного AgI, в зависимости от количества добавки AgI и от температуры отжига были проведены методом импедансной спектроскопии (преци-

зионный импедансметр Novocontrol Alpha AN (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Germany)) при шаговом изменении частоты в диапазоне частот переменного поля от 0.01 Гц до 1 МГц при комнатной температуре с изменением измерительной амплитуды от 50 мВ до 25 В или с поляризацией DC, изменяющейся от 0 до 25 В. Измерения импеданса образцов композитов осуществляли по двухэлектродной схеме с электродами, нанесёнными из графитовой или серебряной пасты. По измеренным значениям  $Z'$  и  $Z''$  строили годографы импеданса в координатах Коула-Коула и вычисляли значения проводимости, тангенса диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Подгонку и оптимизацию значений эквивалентных схем проводили с помощью программы ZView (Scribner Associates, Inc., 2015). Импедансная спектроскопия протонированных титанатов калия проводилась как описано в работе [6].

Целью настоящего исследования композитов на основе титаната калия было определение зависимости тангенса диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости и комплексной проводимости от величины поляризующего напряжения (от величины рабочего напряжения макетной ячейки накопителя энергии) и от величины измерительного сигнала.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Годографы импеданса титанатов калия, модифицированных йодистым серебром, в зависимости от изменяющейся амплитуды измерительного сигнала в диапазоне от 0.1 до 20 В, представляли собой дуги в области высоких частот, центр которых лежал ниже оси реальных сопротивлений, и прямые линии в области низких частот (рис. 1). Увеличение измерительного сигнала приводило к уменьшению радиуса высокочастотных дуг. Такая же зависимость наблюдалась и при воздействии поляризующего напряжения. На основе импедансных измерений были получены частотные зависи-

мости тангенса потерь, проводимости и диэлектрической проницаемости.

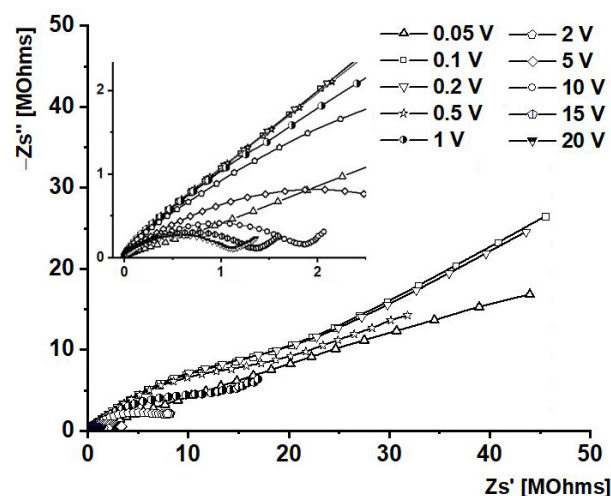


Рис. 1. Годографы импеданса в зависимости от величины амплитуды измерительного сигнала ячейки, содержащей ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 5%, отожжённого при 700°C (на вставке увеличенная высокочастотная область)

Fig. 1. Impedance hodographs depending on the magnitude of the amplitude of the measuring signal of a cell containing PPT and modified by AgI with the concentration of 5%, annealed at 700°C (the enlarged high-frequency region being shown in the insert)

На полученных частотных зависимостях для протонированного и модифицированного йодистым серебром титаната калия наблюдается увеличение величины тангенса потерь ( $\text{tg } \delta = -Z''/Z'$ ) от величины амплитуды измерительного сигнала (рис. 2). В протонированном титанате калия такой эффект может быть связан с процессом переноса по кристаллогидратной воде, однако в образце, модифицированном йодистым серебром, вода в любом виде отсутствует, так как образцы были подвергнуты отжигу при температурах 560, 600 и 700°C. Как видно из графиков, тангенс угла потерь значительно изменялся в области средних частот и особенно в области низких частот, которая связана с переносом зарядов или с релаксационными процессами по границам зёрен.

В области высоких частот, в области переноса заряда по объёму зёрен или переноса катионов в пределах кристаллических решёток смещение тангенса потерь практически

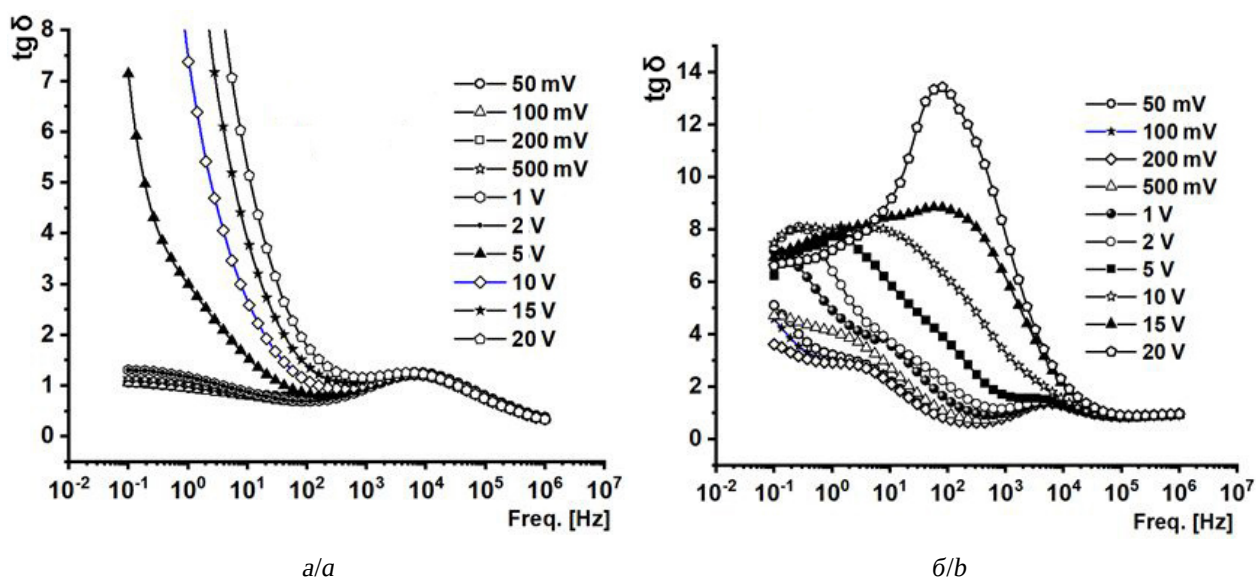


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь с ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 0.5%, отожженного при 600°C (а), и с протонированным ПТК (pH = 8.88) (б) при изменении величины амплитуды измерительного сигнала

Fig. 2. Frequency dependences of the tangent of the dielectric loss angle with PPT modified by AgI with the concentration of 5%, annealed at 600°C (a) and with protonated PPT (pH = 8.88) (b) when the amplitude of the measuring signal changes

не наблюдалось или оно было незначительным (например, для протонированного ПТК в диапазоне 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> Гц (рис. 2, б)).

При увеличении значения амплитуды измерительного сигнала увеличивалась

среднечастотная проводимость по межзёрненным границам или через межзёрненные границы (рис. 3, а), а также увеличивалась диэлектрическая проницаемость (рис. 3, б) в области низких частот, что, видимо, свя-

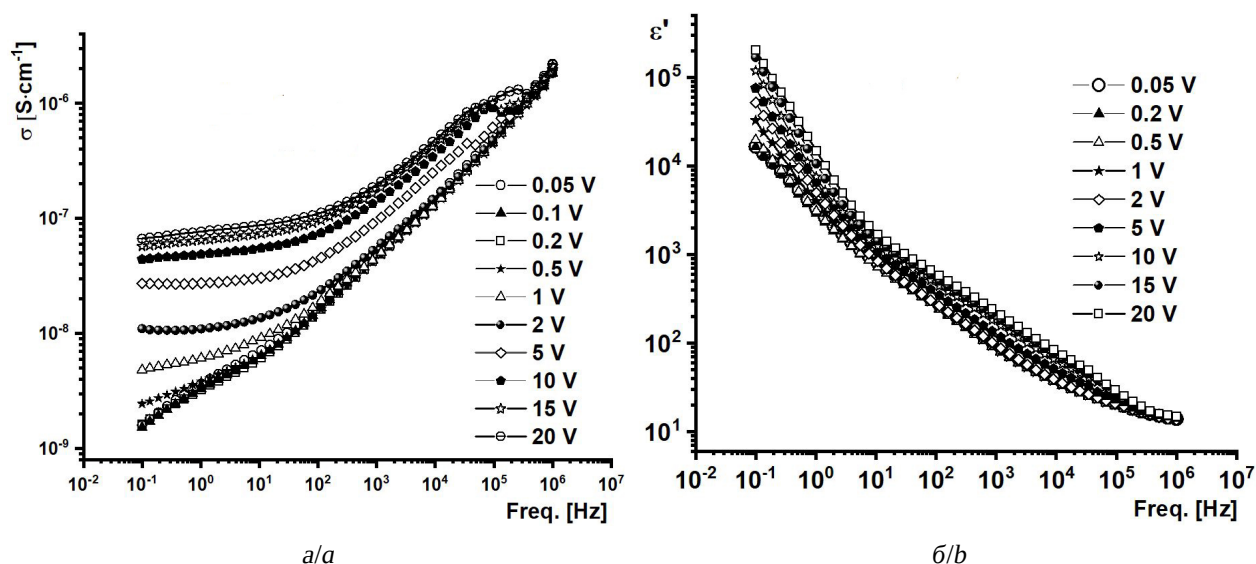


Рис. 3. Частотные зависимости проводимости (а) и диэлектрической проницаемости (б) с ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 0.5%, отожженного при 700°C

Fig. 3. Frequency dependences of conductivity (a) and permittivity (b) with PPT modified by AgI with the concentration of 0.5



зано с увеличением проводимости. Увеличение тангенса потерь связано как с увеличением низкочастотной проводимости, так и с уменьшением мнимой составляющей импеданса (рис. 4, а), т. е. со снижением ёмкостного сопротивления и, как следствие, это приводило к увеличению ёмкости  $C_s$ . Учитывая соотношение  $Z'' = -1/(\omega C_s)$ , можно было вычислить частотную зависимость ёмкости, которая представлена на рис. 4, б.

Процесс, проходивший при фиксированной величине амплитуды измерительного сигнала, был эквивалентен процессу зарядки-разрядки конденсатора с частотой, изменяющейся в интервале 0.1 Гц – 1 МГц. При низких частотах ячейка успевала полностью зарядиться, при более высоких частотах, по-видимому, процесс зарядки-разрядки протекал в области только двойного слоя. Годографы импеданса, полученные при напряжениях от 5 до 20 В, представлены на рис. 5. Эквивалентная схема такого процесса представляет собой две параллельные цепочки, содержащие два импеданса Варбурга  $W_1$  и  $W_2$ , которые связаны с диффузионными процессами. Два импеданса Варбурга предполагают два разных носителя заряда. В ПТК, прошедшем термическую об-

работку, возможен перенос заряда только по ионам калия [7], в ПТК, модифицированном йодистым серебром, также прошедшем термическую обработку, носителями заряда могут быть как ионы калия, так и ионы серебра.

Анализ спектров комплексного импеданса, частотной зависимости проводимости показал, что экспериментально измеренный импеданс может быть описан эквивалентной схемой, представленной на вкладке рис. 5. Расчёты параметров эквивалентной схемы проводили, допуская, что элементы Варбурга можно представить в виде обобщённых элементов СРЕ с постоянным сдвигом фаз [8, 9], описываемых соотношением  $Z_{CPE} = Y^{-1}(i\omega)^{-n}$  и  $n$ , изменяющимся вблизи значения 0.5. Такой подход позволил, не накладывая жёстких условий на величину показателя степени  $n$ , вычислить параметры эквивалентной схемы, описывающей расчётный годограф с минимальными отклонениями от экспериментального. Зависимости параметров эквивалентной схемы от величины амплитуды приведены в таблице. Для значений величин амплитуды, изменявшихся от 5 до 20 В, были получены значения  $n_1$  и  $n_2$ , которые изменялись

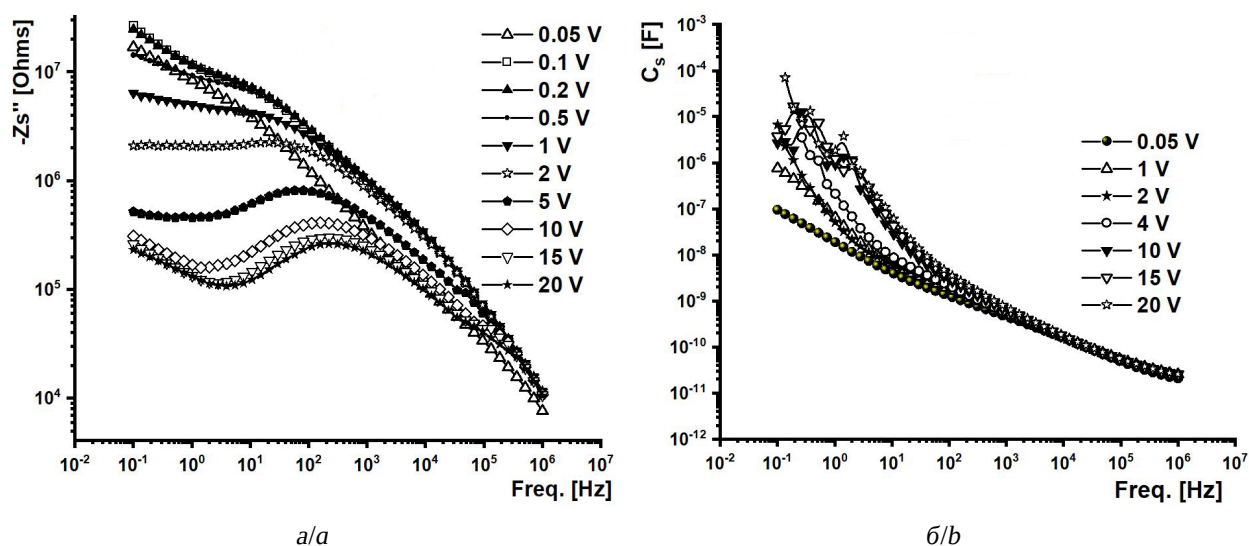


Рис. 4. Частотные зависимости мнимого сопротивления  $Z''$  (а) и ёмкости  $C_s$  (б) для ячейки, содержащей ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 0.5%, отожженного при 700°C при изменении амплитуды

Fig. 4. Frequency dependences of the imaginary resistance  $Z''$  (a) and the capacitance  $C_s$  (b) of a cell with PPT modified by AgI with the concentration of 0.5%, annealed at 700°C when the amplitude changes

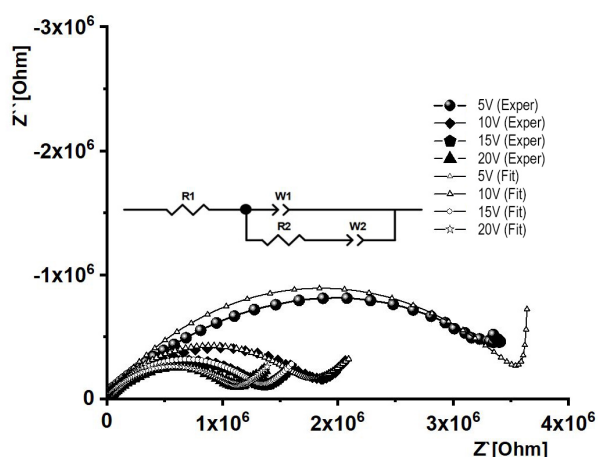


Рис. 5. Годографы импеданса в зависимости от величины амплитуды измерительного сигнала (экспериментальные и расчётные годографы) для ячейки, содержащей ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 5%, отожженного при 700°C

Fig. 5. Impedance hodographs depending on the magnitude of the amplitude of the measuring signal (experimental and calculated hodographs) for a cell containing PPT modified by AgI with the concentration of 5%, annealed at 700°C

в интервале 0.45–0.57, что соответствует показателю степени  $n$  для импеданса Варбурга. Значения постоянной Варбурга  $W_1$  изменялись в интервале  $7.8 \cdot 10^{-9}$  до  $1.5 \times 10^{-8}$  Ом·см<sup>2</sup>·с<sup>-0.5</sup> и  $W_2$  в интервале  $2.3 \times 10^{-6}$  до  $3.6 \cdot 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>·с<sup>-0.5</sup>. Как известно, импеданс Варбурга связан с коэффициентом диффузии соотношением [10]

$$D = 0.5 \left( \frac{RT}{AF^2 W_x C} \right),$$

где  $A$  – площадь,  $R$  – газовая константа ( $8.314$  Дж·моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>),  $T$  – температура, К,  $F$  – постоянная Фарадея ( $96500$  Кл моль<sup>-1</sup>),  $C$  – молярная концентрация катионов, участвовавших в переносе заряда,  $W_x$  – постоянная Варбурга, в нашем случае зависящая от амплитуды воздействующего напряжения. Зная концентрации ионов калия и серебра, можно оценить коэффициенты диффузии каждого катиона.

Таким образом, воздействие увеличенной амплитуды приводит к увеличению тангенса потерь и к увеличению проводимости межзёрненных границ, в то время как прово-

димность и тангенс потерь для объёма зёрен (в области высоких частот) не меняются.

Измерения импеданса при постоянном поляризующем потенциале позволяют исследовать электрохимические или электрофизические характеристики заряженной ячейки (конденсатора). Для образцов, модифицированных йодистым серебром и отожженных при температурах 600 и 700°C, поляризующее напряжение оказывает неодинаковый эффект (рис. 6). При температуре отжига 600°C наблюдали широкий пик средне-частотного тангенса потерь (рис. 6, а) с максимумом пика при частоте  $10^4$  Гц, который при увеличении поляризующего напряжения не претерпевал изменений. Высокочастотная составляющая тангенса потерь также оставалась неизменной. На образце, отожженном при температуре 700°C, также наблюдали дисперсию спектра диэлектрических потерь (рис. 6, б). Однако максимум пика сместился в область более низких частот и установился на частоте  $10^3$  Гц. Общая закономерность увеличения тангенса потерь сохранялась. Следствием этого является вывод: заряженный конденсатор, изготовленный на основе керамического модифицированного титаната калия, не увеличивает диэлектрические потери в области высоких частот, что является важным фактором при эксплуатации таких конденсаторов в разного рода высокочастотных электронных приборах.

Параметры эквивалентной схемы  
Parameters of the equivalent circuit

$U, V$	$W_1 \times 10^9, \text{ Ohm} \times \text{cm}^2 \times \text{s}^{-0.5}$	$n_1$	$R_2 \times 10^{-6}, \text{ Ohm}$	$W_2 \times 10^6, \text{ Ohm} \times \text{cm}^2 \times \text{s}^{-0.5}$	$n_2$
5	7.84	0.57	3.7	2.33	–
10	8.99	0.57	1.8	2.62	0.45
15	11.8	0.56	1.4	3.35	0.50
20	14.9	0.54	1.2	3.46	0.48

Одним из возможных механизмов, объясняющих увеличение проводимости при наложении на исследуемую ячейку с модифицированным титанатом калия поляризующего потенциала или амплитуды переменного

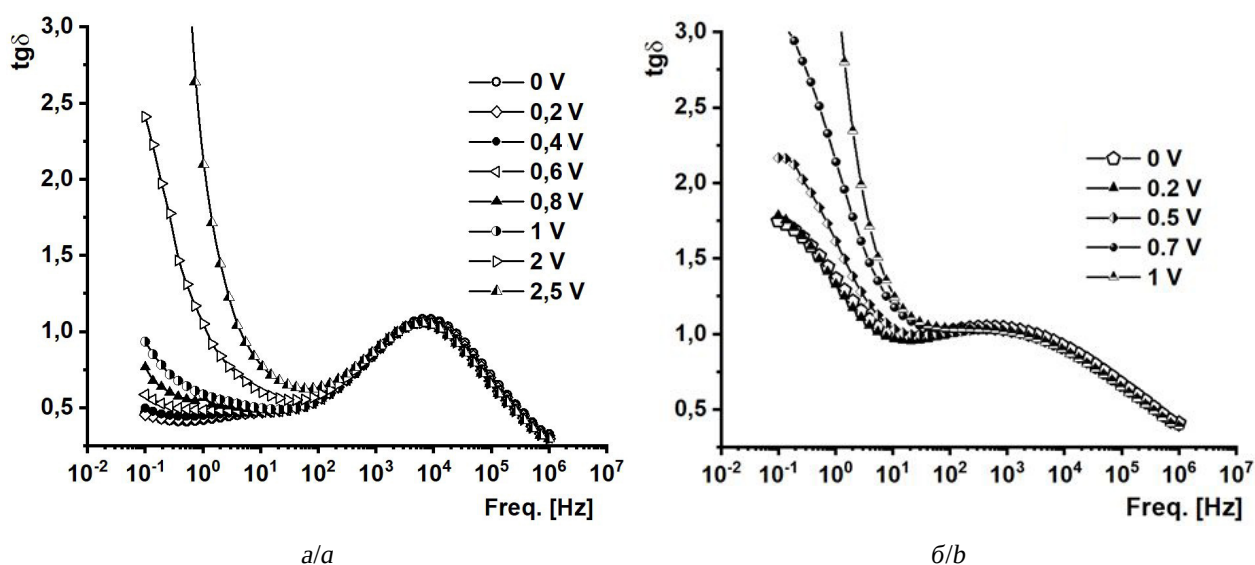


Рис. 6. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 2%, после отжига при 600°C (а) и 700°C (б) при изменении величины поляризующего потенциала

Fig. 6. Frequency dependences of the tangent of the dielectric loss angle for PPT modified by AgI annealed at 600°C (a) and 700°C (b) with the change in the magnitude of the polarizing potential

тока, превышающих 3–5 В, может быть понижение потенциальных барьеров, характерных для перескока носителей заряда из позиции в позицию. Учитывая, что титанаты калия изначально отличаются невысокими значениями энергии активации, составляющими 0.1–0.2 эВ [11], воздействие внешнего поля может дополнительно снизить энергию активации, тем самым способствовать увеличению проводимости. Подобные предположения и выводы были сделаны в работах R. Oven [12] и А. Макаровой [6].

Как описывалось выше, проводимость увеличивалась по межзёренному пространству, и тангенс потерь увеличивался в среднечастотном диапазоне. Синтез модифицированного титаната калия проводился с небольшими порциями модифицирующего йодида серебра и тем самым подразумевалось распределение AgI по поверхности зёрен титаната калия и, возможно, частичное внедрение в межслоевые пространства. Вторым предположением был переход в суперионное состояние в поверхностном слое, т. е. образование на поверхности зёрен титаната калия суперионной  $\alpha$ -фазы AgI. В обычных условиях йодид серебра переходит в су-

персионное состояние при температурах выше температуры фазового перехода 147°C. Для подтверждения или опровержения этого предположения были проведены температурные исследования титаната калия, модифицированного 10 мас. % AgI (рис. 7).

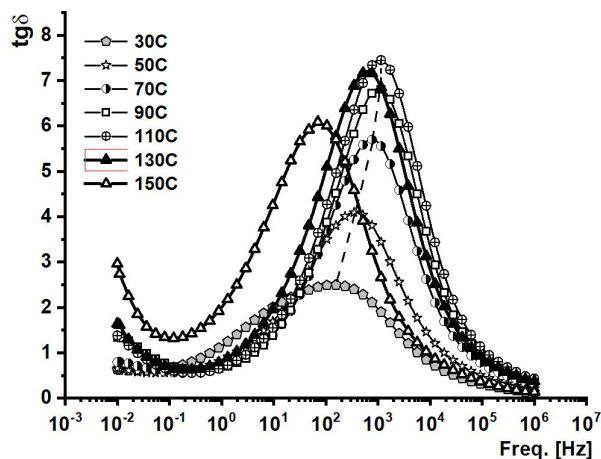


Рис. 7. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь с ПТК, модифицированного AgI с концентрацией 10%, после отжига при 600°C в зависимости от температуры

Fig. 7. Frequency dependences of the tangent of the dielectric loss angle with PPT modified by AgI annealed at 600°C depending on the temperature

Пик тангенса потерь при увеличении температуры смещался в область высоких частот и увеличивался по своей интенсивности что, по-видимому, было связано с увеличением частоты колебаний решётки от изменения температуры. На рис. 7 пунктирной линией отмечено монотонное температурное смещение вплоть до 110°C. Начиная со 130°C, смещение максимума пика тангенса потерь меняет свое направление и смещается в область низких частот с уменьшением интенсивности. Как показал рентгенофазовый анализ, в ПТК, модифицированном йодистым серебром, последнее находится в трёх фазах, в основном в гексагональной  $\beta$ -фазе и незначительно – в суперионных  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах. По-видимому, смещение пика тангенса потерь является следствием взаимодействия  $\text{AgI}$  с ПТК и поэтому более раннего начала перехода  $\beta$ -фазы йодида серебра в суперионную  $\alpha$ -фазу. Этот эффект представляет интерес как с научной точки зрения, так и с прикладной.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный материал соответствует промежуточному этапу исследований электрохимических и электрофизических

свойств титанатов калия, протонированных и модифицированных йодидом серебра, обладающих сравнительно высокой проводимостью при низких и средних температурах.

Проведённые исследования выявили эффект постоянного значения тангенса диэлектрических потерь не только в протонированных титанатах калия [5], но и в модифицированных йодидом серебра образцах, отожжённых при температурах 600 и 700°C. Следствием этого эффекта является вывод, согласно которому заряженный конденсатор, изготовленный на основе керамического модифицированного титаната калия, может стабильно работать при напряжениях, значительно превышающих номинальные значения, что является важным фактором при эксплуатации конденсаторных структур в области высоких частот в различного рода электронных приборах.

Эффекты воздействия сравнительно высоких значений поляризационного напряжения и измерительного переменного напряжения на ячейки с ПТК, протонированным и модифицированным йодидом серебра, требуют дальнейших исследований, которые авторы намереваются продолжить.

*Продолжение следует.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  molar ratios // Journal of the American Ceramic Society. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>
2. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretyachenko E. V., Sevryugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders // Data in Brief. 2015. Vol. 4. P. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>
3. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2008. 254 с.
4. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ : справочник. М. : Дрофа, 2008. 685 с.
5. Гирсова М. А., Головина Г. Ф., Куриленко Л. Н., Анфимова И. Н. Влияние режима термообработки на элементный состав и спектральные свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, легированных  $\text{AgI}$  и ионами  $\text{Er}^{3+}$  // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46, № 6. С. 574–584.
6. Гоффман В. Г., Макарова А. Д., Максимова Л. А., Гороховский А. В., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Викулова М. А., Байняшев А. М. Твердый протон – проводящий керамический электролит для накопителей энергии // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 4. С. 197–205. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>
7. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Sevryugin A. V. Preparation and Dielectric Properties of Ceramics Based on Mixed Potassium Titanates with the Hollandite Structure // Inorganic Materials. 2016.

Vol. 52, № 6. P. 587–592. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060042>

8. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_{3-x\%}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  lead-free ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. Vol. 551, № 1. P. 152–177. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

9. Pandey S., Kumar D., Parkash O., Pandey L. Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics // *Integrated Ferroelectrics*. 2017. Vol. 183, № 1. P. 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>

10. Yang J. L., Yuan Y. F., Wu H. M., Li Y., Chen Y. B., Guo S. Y. Preparation and electrochemical performances of ZnO nanowires as anode materials for Ni/Zn secondary battery // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55, № 23. P. 7050–7054. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.075>

11. Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Ковнев А. В. Характер проводимости в аморфном полититанате калия // *Электротехническая энергетика*. 2015. Т. 15, № 1. С. 23–28.

12. Oven R. AC impedance of poled glass during de-poling // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 315. P. 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.018>

## REFERENCES

1. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  molar ratios. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02574.x>

2. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretyachenko E. V., Sevryugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders. *Data in Brief*, 2015, vol. 4, pp. 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.05.010>

3. Uvarov N. F. *Kompozitsionnye tverdye elektrolity* [Composite Solid Electrolytes]. Novosibirsk, Izd-vo SO RAN, 2008. 254 p. (in Russian).

4. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv : spravochnik* [Constants of Inorganic Substances : handbook]. Moscow, Drofa Publ., 2008. 685 p. (in Russian).

5. Girsova M. A., Golovina G. F., Kurylenko L. N., Anfimova I. N. Influence of the heat treatment regime on the elemental composition and spectral properties of composite materials based on silicate porous glasses doped with AgI and  $\text{Er}^{3+}$  ions. *Physics and Chemistry of Glass*, 2020, vol. 46, no. 6, pp. 574–584 (in Russian).

6. Goffman V. G., Makarova A. D., Maksimova L. A., Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Vikulova M. A., Baynyashev A. M. Solid proton – conducting ceramic electrolyte for energy storage. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 4, pp. 197–205 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-4-197-205>

7. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Fedorov F. S.,

Sevryugin A. V. Preparation and Dielectric Properties of Ceramics Based on Mixed Potassium Titanates with the Hollandite Structure. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 587–592. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060042>

8. Zidi N., Chaouchi A., Rguiti M., Lorgouilloux Y., Courtois C. Dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties, and impedance spectroscopy of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_{3-x\%}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  lead-free ceramics. *Ferroelectrics*, 2019, vol. 551, no. 1, pp. 152–177. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1658043>

9. Pandey S., Kumar D., Parkash O., Pandey L. Equivalent circuit models using CPE for impedance spectroscopy of electronic ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, 2017, vol. 183, no. 1, pp. 141–162. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1376984>

10. Yang J. L., Yuan Y. F., Wu H. M., Li Y., Chen Y. B., Guo S. Y. Preparation and electrochemical performances of ZnO nanowires as anode materials for Ni/Zn secondary battery. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 23, pp. 7050–7054. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.075>

11. Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Слепцов В. В., Горшков Н. В., Ковынева Н. Н., Ковнев А. В. The nature of conductivity in amorphous potassium polytitanate. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 23–28 (in Russian).

12. Oven R. AC impedance of poled glass during de-poling. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 315, pp. 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.018>

Поступила в редакцию 01.06.22; одобрена после рецензирования 10.06.2022; принята к публикации 25.06.2022  
The article was submitted 01.06.22; approved after reviewing 10.06.2022; accepted for publication 25.06.2022

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



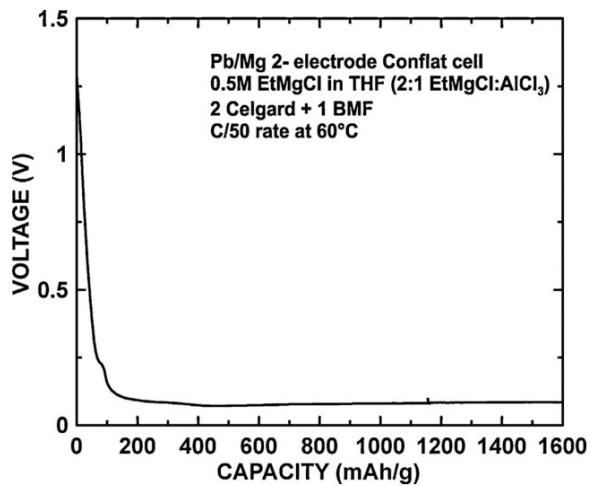
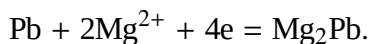


Рис. 1. Кривая заряжения двухэлектродной Pb/Mg ячейки в 0.5M растворе электролита EtMgCl + AlCl<sub>3</sub> (2 : 1) в ТГФ при скорости C/50 при 60°C [4]

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-

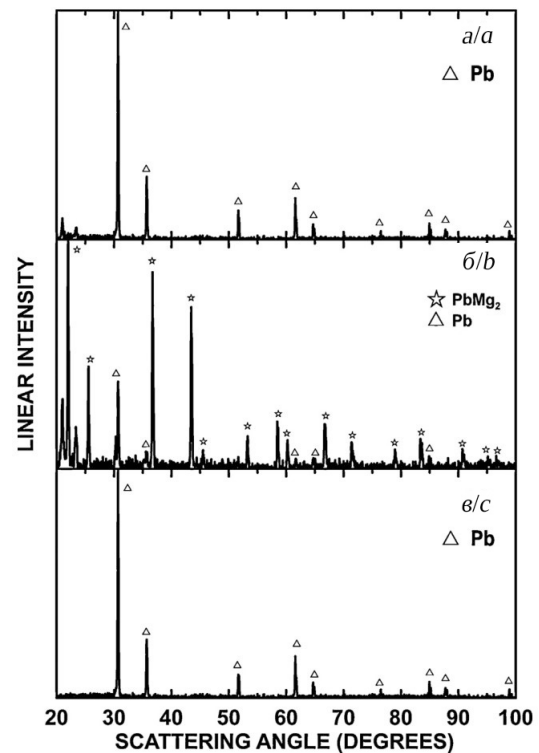


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы напыленного пленочного Pb-электрода: а – полностью заряженного, затем разряженного (без магния); б – после разряда до 5 мВ, а затем заряженного до 0.25 В (после внедрения магния); в – исходного напыленного свинцового электрода [4]

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]

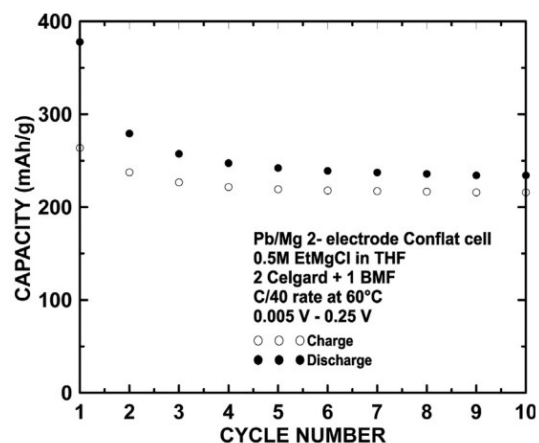


Рис. 3. Результаты циклирования Pb/Mg ячеек со скоростью C/40 при 60°C в диапазоне напряжений от 0.005 до 0.25 В [4]

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  $mA \cdot ч/г$ ). После тринадцатого цикла разряд-заряд композитный анод был сформирован: объёмная ёмкость анода составила  $2300 A \cdot ч/дм^3$ , 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 K.K., 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 M 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  $mA \cdot ч/г$ .

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

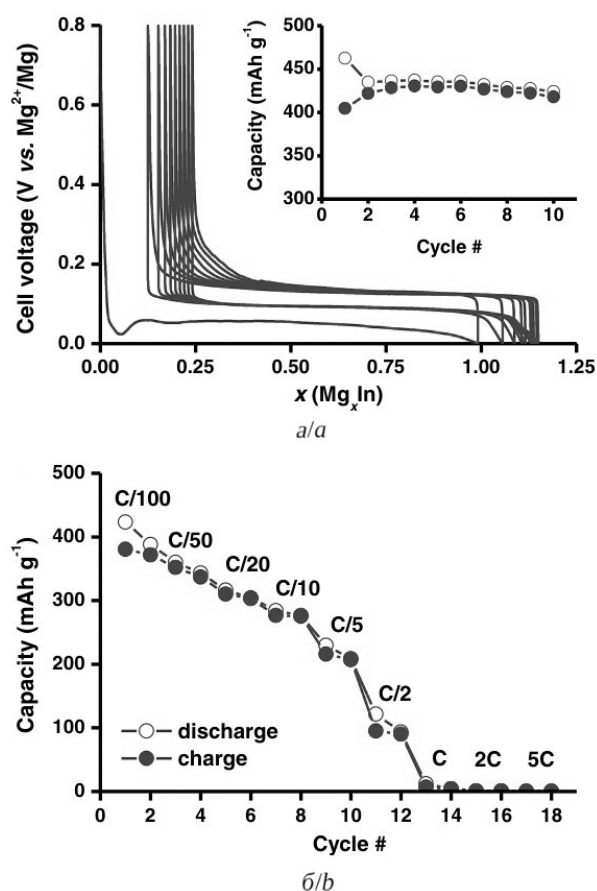


Рис. 4. Гальваностатическое циклирование при C/50 и соответствующая эволюция емкости (а) и испытание электрода на основе индия на скорость заряд-разряда (б) [5]

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

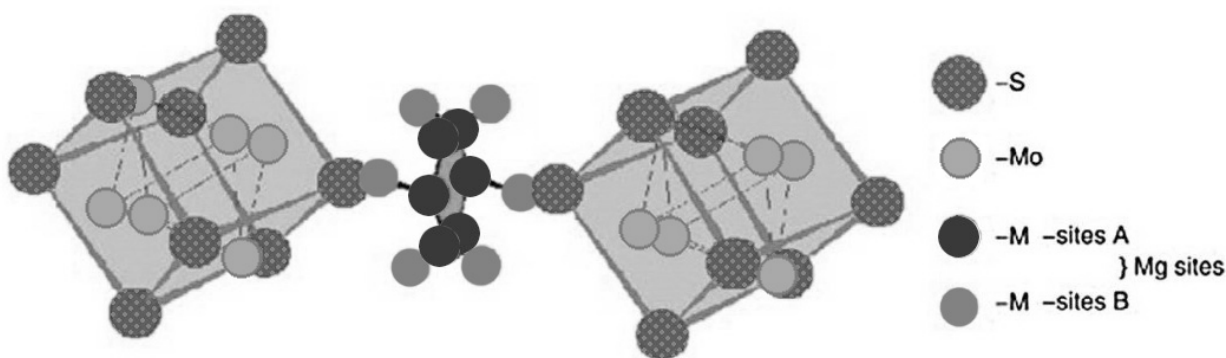


Рис. 5. Кристаллическая структура фазы Шевреля ( $Mg_xMo_6S_8$ ), используемой в качестве материала положительного электрода, с указанием 12 мест для внедрения ионов  $Mg^{2+}$ , приходящихся на одну структурную единицу фазы Шевреля [8]

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.

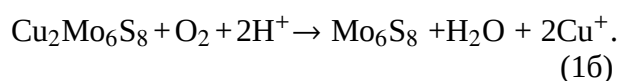
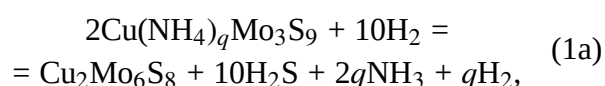
После тщательной промывки в АН и последующего высушивания электрода систему  $\text{Mg}|\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, 1\text{М раствор в АН}|$  циклировали относительно эталонного электрода  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  между  $-1.6$  и  $0.01$  В с основным пиком окисления при  $-1.219$  В и соответствующим 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:

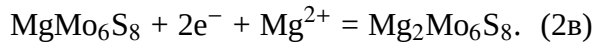
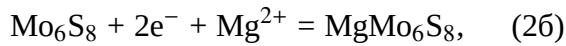
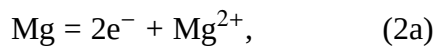


Полученный образец фазы Шевреля подвергали рентгеноструктурному анализу и электрохимическому исследованию. Электрохимические испытания включали в себя: а) электрохимическую импедансную спектроскопию (ЭИС/EIS) в диапазоне частот 0.01 Гц – 100 кГц (с амплитудой 5 мВ) и б) ВАХ между 0.5–1.7 В со скоростью 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]

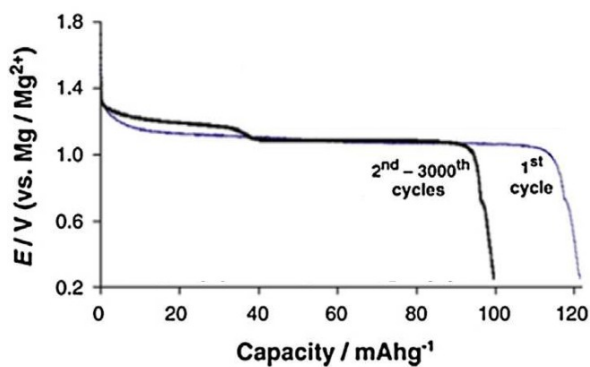


Рис. 6. Кривые зависимости напряжение–ёмкость для первого и последующих циклов (2-го–3000-го) обратимого гальваностатического внедрения магния в фазу Шевреля при комнатной температуре [2]

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]

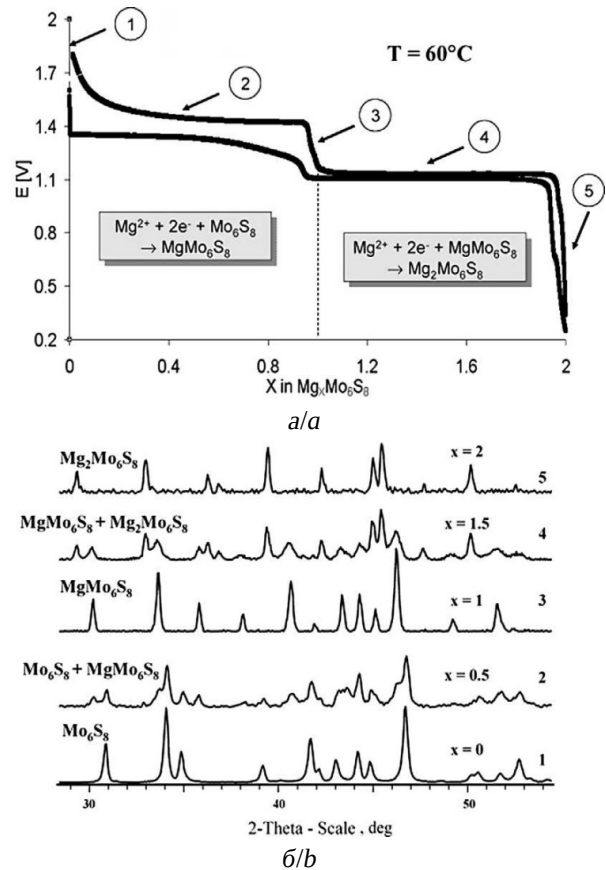


Рис. 7. Хронопотенциометрическая кривая внедрения Mg<sup>2+</sup> в фазу Шевреля (а) и данные рентгеноструктурного анализа (XRD) образцов электродов на различных стадиях внедрения ионов Mg<sup>2+</sup> в фазу Mg<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> при x = 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 1.5 (4) и 2 (5) (б)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

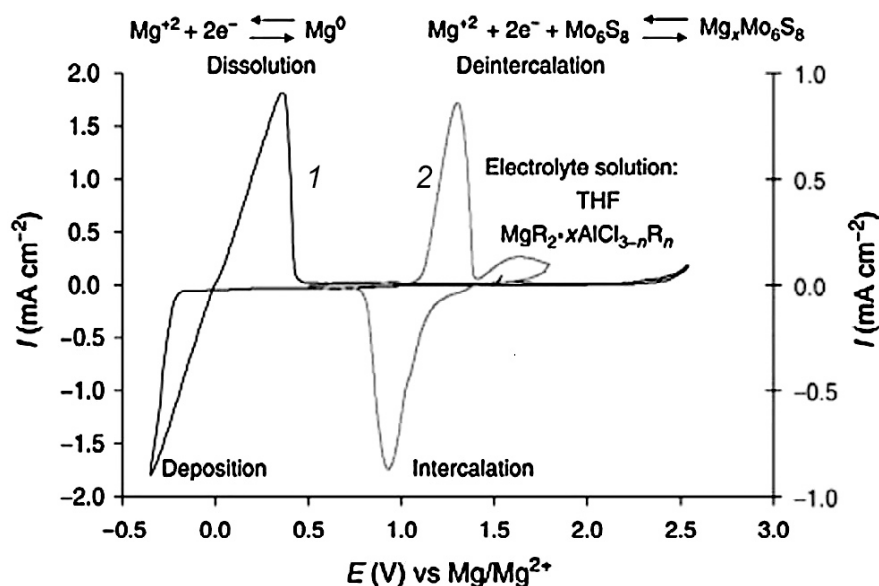


Рис. 8. Типичный вид циклических вольтамперограмм электрохимических процессов обратимого растворения-осаждения магниевого электрода (1) с платиновым электродом со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с и внедрения ионов  $Mg^{2+}$  в фазу Шевреля (2) в 0.25M растворе  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  в ТГФ со скоростью 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  $mA/cm^2$ , 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  $mA \cdot ч/г$ , что значительно выше аналогичной величины для никель-кадмиевых аккумуляторов (60  $mA \cdot ч/г$ ) и свинцово-кислотных аккумуляторов (40  $mA \cdot ч/г$ ).

### 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

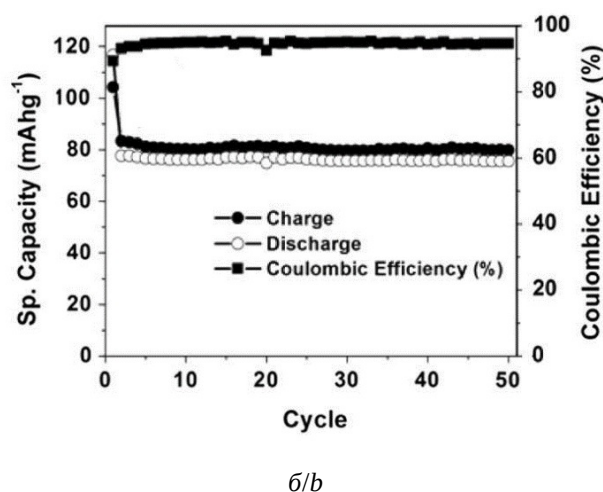
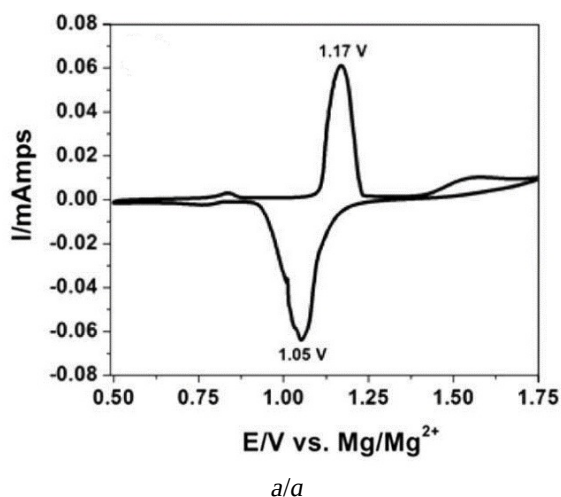


Рис. 9. Типичная циклическая вольтамперограмма Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>-электрода, содержащего  $\approx 3.92$  мг/см<sup>2</sup> активного материала, нанесённого на графитовую фольгу, показавшая стабильную циклируемость (скорость развертки 0.01 мВ/с) (а); зависимости удельной ёмкости и кулоновской 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]



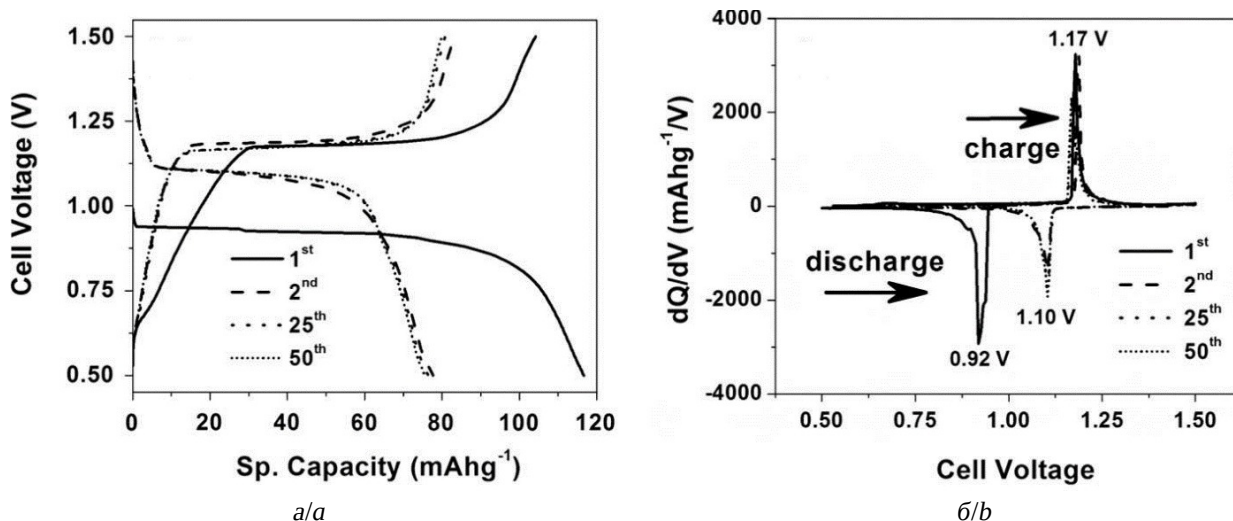


Рис. 10. Зарядные и разрядные кривые для 1-, 2-, 25- и 50-го циклов для  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -электрода при плотности тока 20 мА/г (или C/6) (а); кривые зависимости дифференциальной ёмкости  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -электрода – потенциал ячейки, полученные для 1-, 2-, 25- и 50-го цикла при плотности 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.

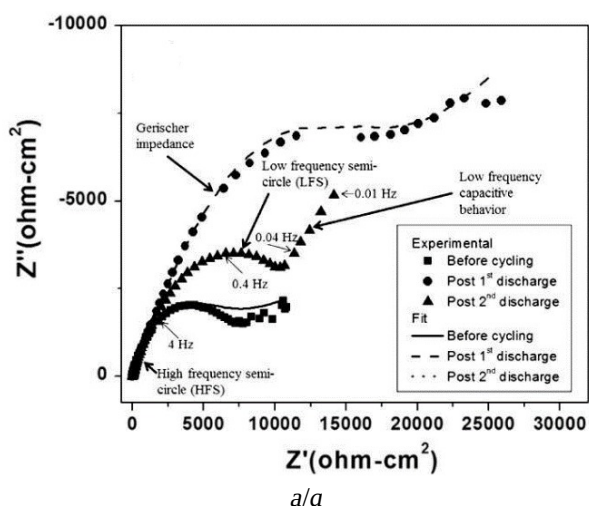
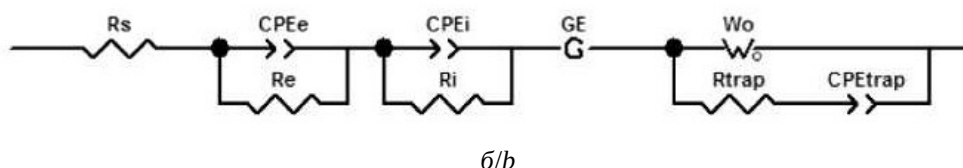


Рис. 11. Кривые Найквиста для  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -электрода при различных состояниях разряда, полученные в элементе таблеточной конструкции типа 2016 с использованием в качестве электролита 0.4М раствора  $2(\text{PhMgCl})-\text{AlCl}_3$  в тетрагидрофуране в диапазоне частот 100–0.01 Гц (а); эквивалентная 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>).

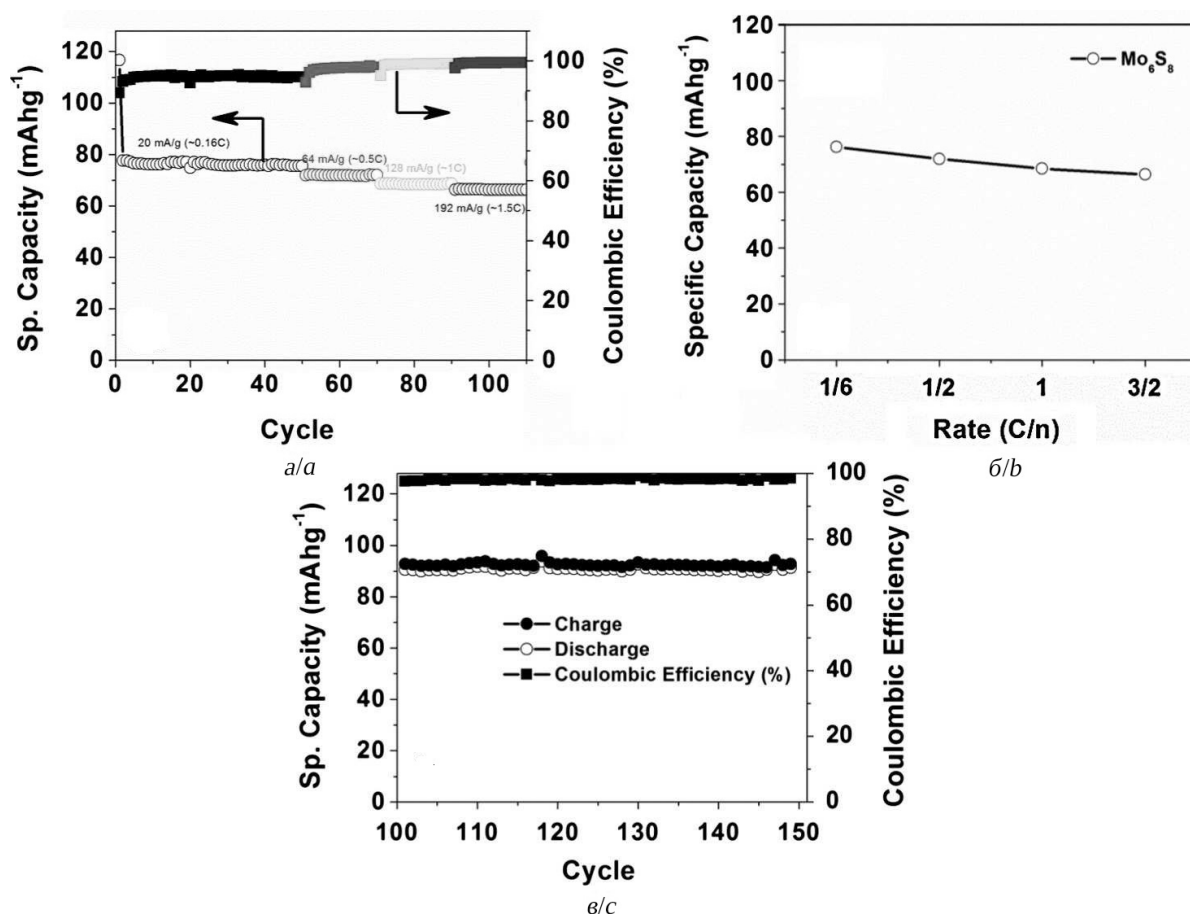


Рис. 12. Разрядные характеристики  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ -электрода при различных скоростях разряда: 20 мА/г ( $\approx C/6$ ), 64 мА/г ( $\approx C/2$ ), 128 мА/г ( $\approx C$ ) и 192 мА/г ( $\approx 1.5\text{C}$ ) (а); зависимость разрядной емкости от скорости разряда (б); зависимости зарядной и 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

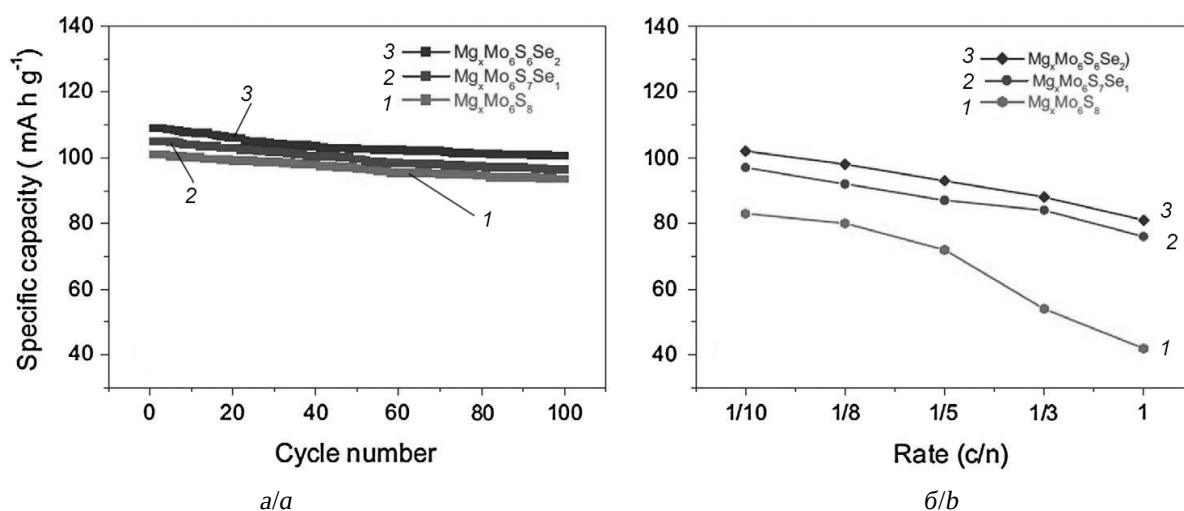


Рис. 13. Изменение удельной емкости электродов, изготовленных из различных фаз Шевреля –  $Mg_xMo_6S_{8-y}Se_y$  ( $y = 0, 1, 2$ ), в процессе циклирования в 0.25M растворе  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  в тетрагидрофуране при плотности тока, равной C/8, при 25°C (а); зависимость удельной емкости электродов, изготовленных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

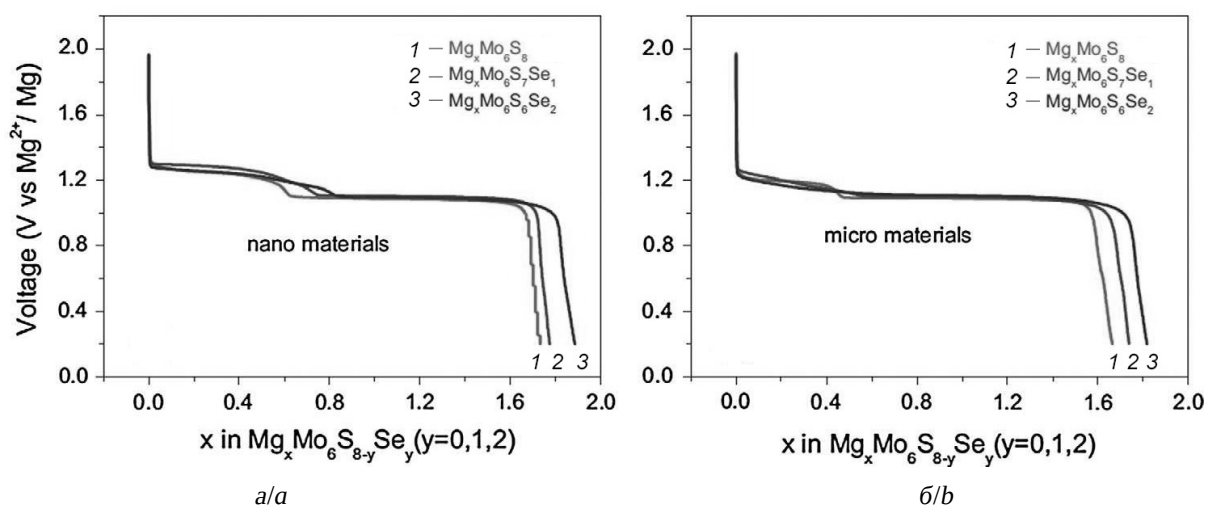


Рис. 14. Разрядные кривые электродов, изготовленных из фаз Шевреля ( $Mg_xMo_6S_{8-y}Se_y$ ) различной дисперсности: нано (а) и микро (б) в зависимости от содержания магния в фазе, снятые в электролите состава 0.25M  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ /ТГФ при скорости заряда/разряда C/8 при 25°C [2]

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  $Mg^{2+}$ .

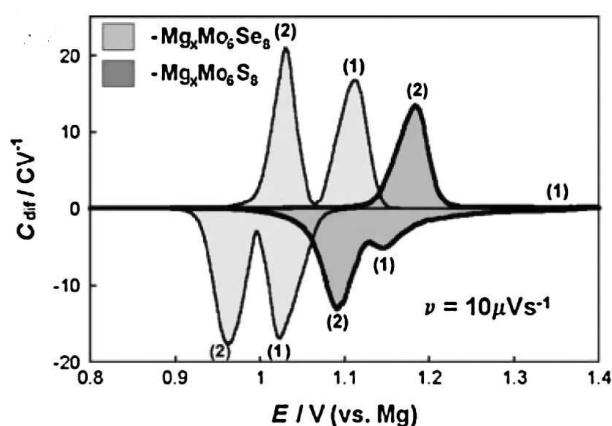


Рис. 15. Типичный вид циклических вольтамперограмм с низкой скоростью развертки потенциала (10 мкВ/с) с участием электродов, представляющих собой фазы  $Mo_6S_8$  и  $Mo_6Se_8$ , показывающий обратимое внедрение ионов  $Mg^{2+}$  в 0.25M растворе  $Mg(AlCl_2BuEt)_2$  при 25°C [2]. Номера в скобках соответствуют 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  $Mg_x(KAB)$ , 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).

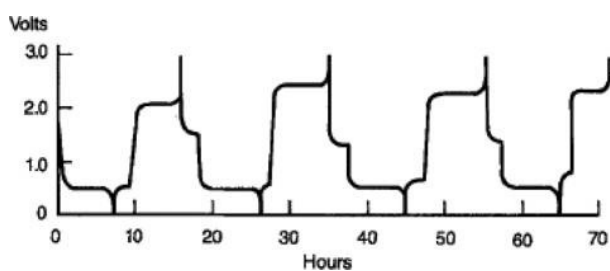


Рис. 16. Циклическое поведение ячейки  $Mg|0.25M Mg[B(Vu_2Ph_2)_2]$ , ТГФ, ДМЭ| $Co_3O_4$  при токе заряда/разряда 0.87  $mA$  [8]

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  $Mg_{1.5}MnO_3$

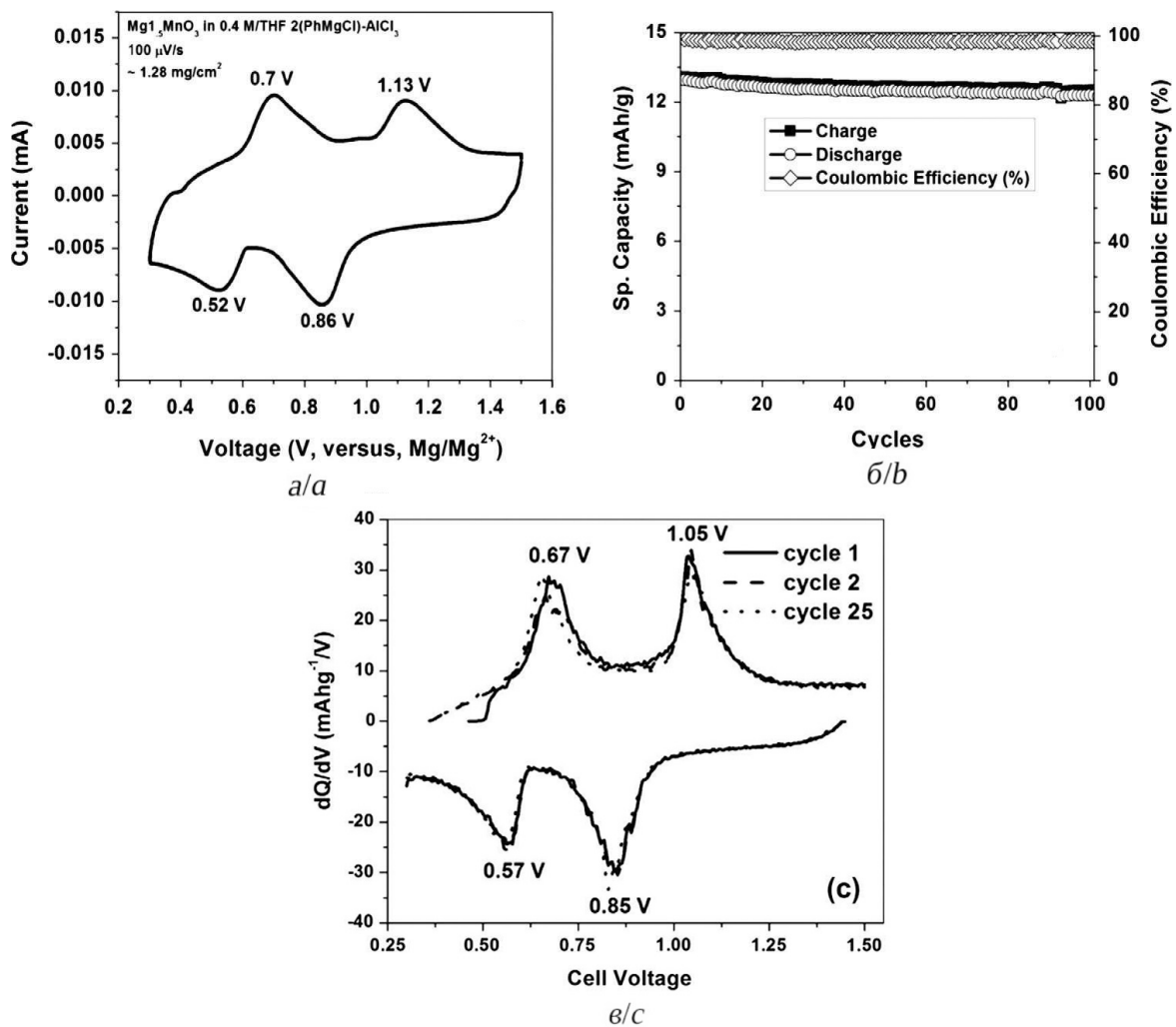


Рис. 17. Типичный вид низкоскоростной циклической вольтамперограммы (0.1 мВ/с) для электрода  $Mg_{1.5}MnO_3$ , нанесённого на графитовую фольгу (а); изменение удельной заряд-разрядной ёмкости и кулоновской эффективности при циклировании  $Mg_{1.5}MnO_3$ -электрода постоянным током  $i = 5 \text{ mA/g}$  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



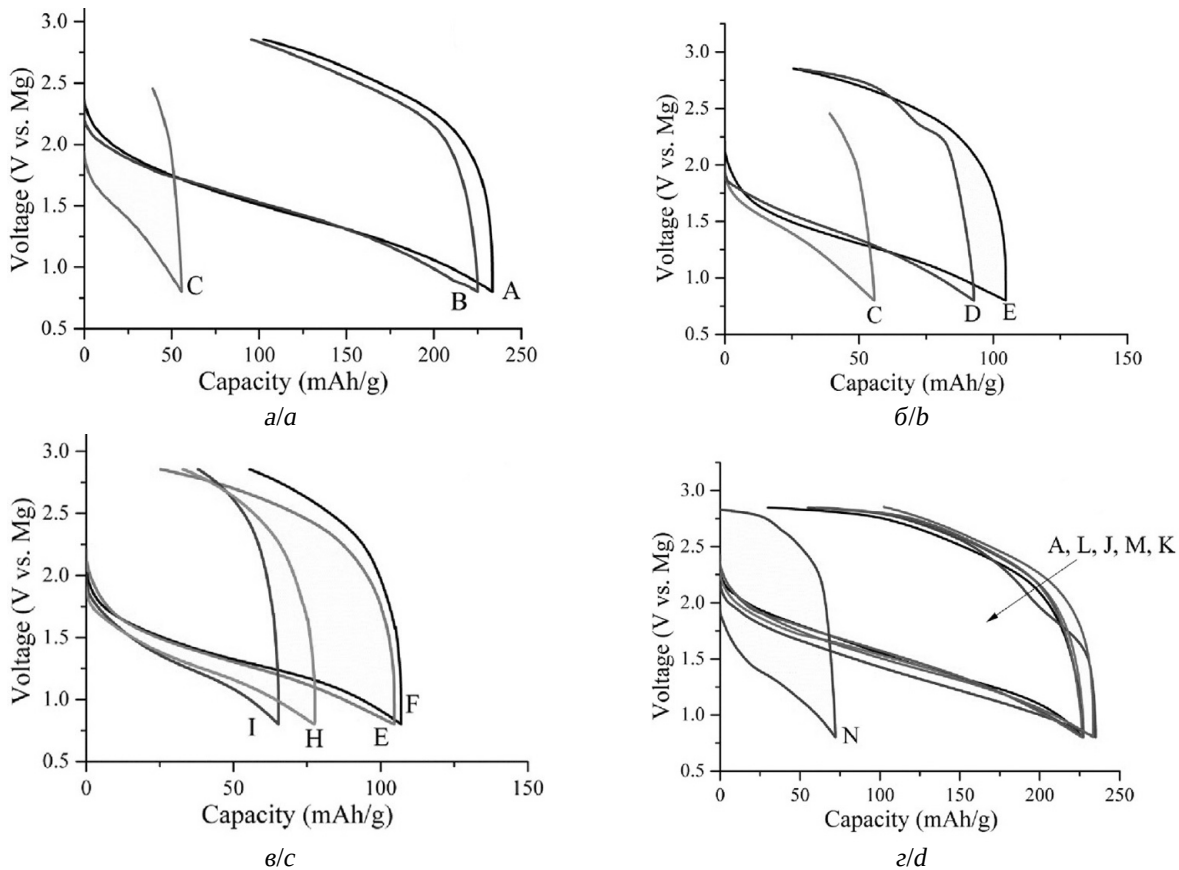


Рис. 18. Начальные профили заряд-разрядных кривых образцов  $MnO_2$  с различными физическими параметрами в ячейке с магниевым анодом, показывающих влияние: а – различной удельной площади поверхности  $\alpha$ - $MnO_2$ ; б – разного количества иона  $K^+$  в  $\alpha$ - $MnO_2$ ; в – разные типы ионов-стабилизаторов  $\alpha$ - $MnO_2$ ; 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.

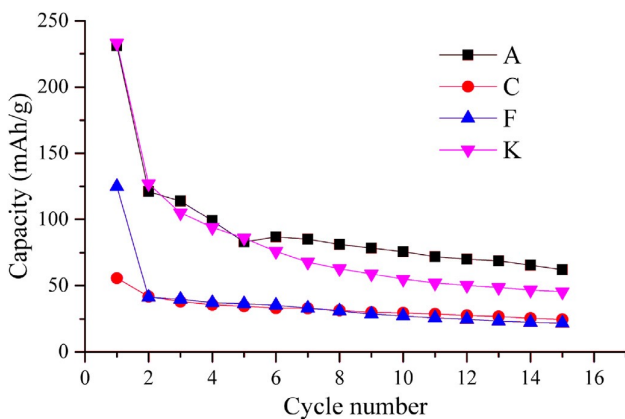


Рис. 19. Разрядные характеристики электродов, изготовленных из некоторых образцов  $MnO_2$  (см. табл. 3 – А, С, F и К), при их циклировании плотностью тока  $0.02 \text{ mA/cm}^2$  при комнатной температуре [12]

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  $\text{B-Mg}$ ).

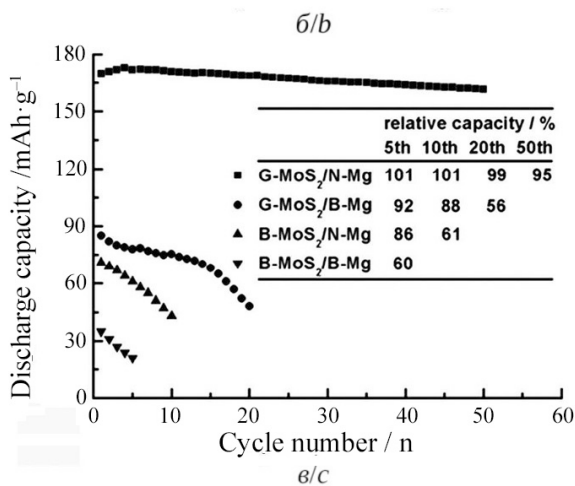
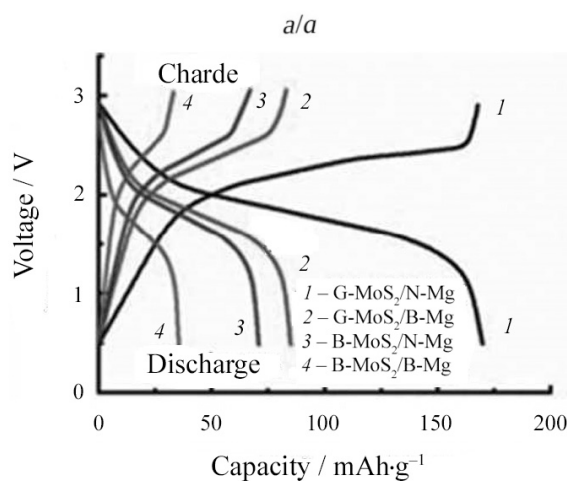
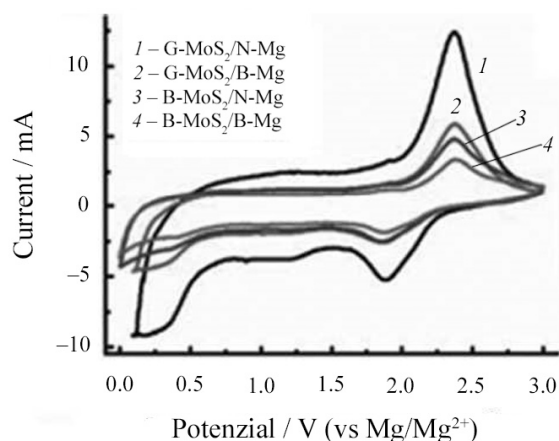
Опыт показал, что электроды из  $\text{G-MoS}_2$  в сочетании с порошком  $\text{N-Mg}$  при циклировании имеют ёмкость приблизительно  $170 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  (скорость циклирования  $20 \text{ mA/г}$ ) с кулоновской эффективностью близкой к 99%, в то время как объёмистый  $\text{B-MoS}_2$  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 противозэлектрода и электрода сравнения, измеренных со скоростью развёртки потенциала  $1 \text{ mV/c}$  (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  $C/10$ .

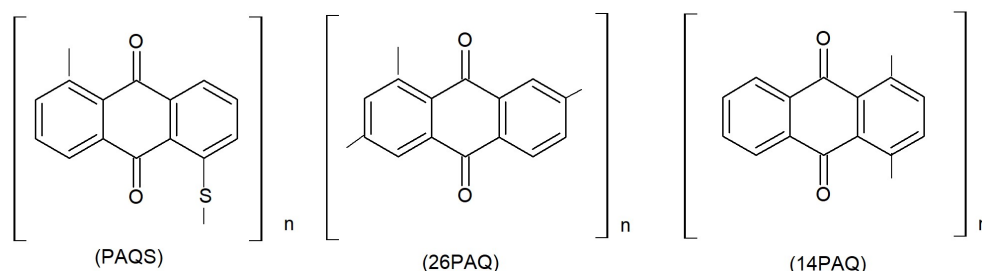
Рентгеновские спектры показали хорошую циклируемость магния, причём состав разряженного катода соответствовал стехиометрии  $\text{Mg}_{0,03}\text{Ti}_2\text{S}_4$ . Разряд ячейки сопровождался сильным наклоном (спадом) кри-

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

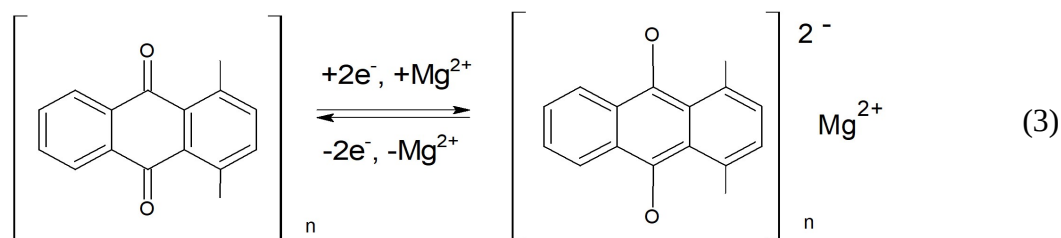
Авторами [17, 18] публикуются интересные данные об использовании ряда соединений органической природы, пригодных для использования их в качестве катодов для  $\text{Mg}$ -ХИТ. В [17] описаны материалы катодов на основе полиантрахинонов, имеющих следующие структурные формулы:



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  $14\text{PAQ}$ :



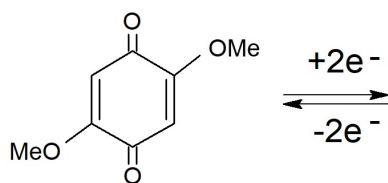
Из трёх исследованных полимеров  $14\text{PAQ}$  показал лучшие электрохимические характеристики в составе с электро-

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.

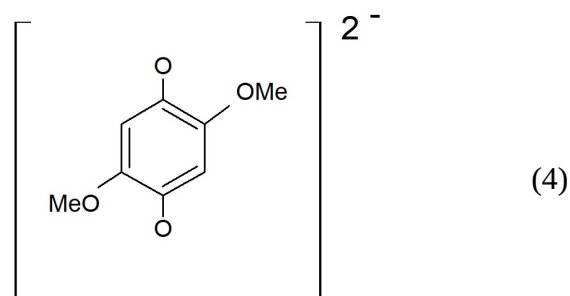
Ячейка готовилась следующим образом: кашицу, состоящую из 14РАQ, сажи и раствора ПВДФ в N-метил-2-пирролидоне (NMP) в массовом отношении 4:5:1 нанесли на фольгу из графита (марки Graftech Grafoil). Полученный таким образом катод подсушивался при 75°C в сушильном шкафу в течение 2 ч, затем вырезались 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 высокоэнергоёмких 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.

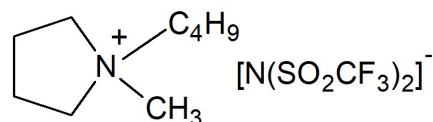
В результате проведения анализа  $Mg||Se(C)$  и  $Mg||S(C)$  ячеек было найдено, что в процессе перезаряда в толще электролита и на поверхности магниевых анода произошли изменения: появление окрашенных образований в растворе электролита и появлением тёмного покрытия на аноде. Такое явление характерно 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).

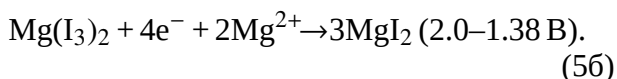
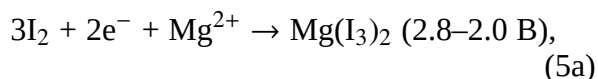
Циклирование ячейки приводило к постепенному окрашиванию первоначально бесцветного анолита в светло-жёлтый цвет, что свидетельствовало о проникновении ионов  $Br_3^-$  в анолит, при этом удельная ёмкость снижалась (с выходом по ёмкости от 96% первоначального значения до 50% на 20-м цикле). После чего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

- а) возможность конструирования ХИТ с использованием диафрагмы с диаметром пор менее 4 мкм;
- б) циклируемость ограничена 20 циклами;
- в) 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>;
- г) возможно изготовление ХИТ с использованием полимерных электролитов.

В отличие от ячейки бром-магниев, система йод-магниев 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 иодом, 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,

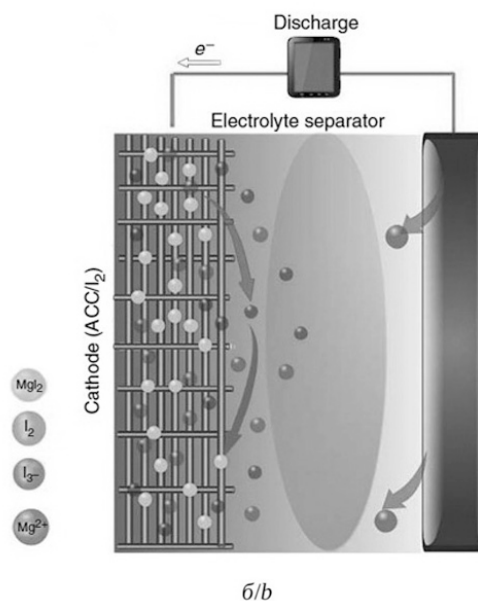
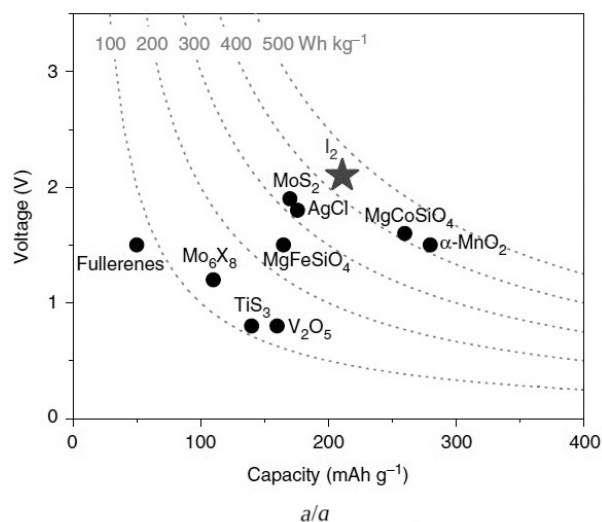


Рис. 21. Схематическое изображение перезаряжаемой магниево-йодной батареи: а – ёмкость и напряжение йодного катода по сравнению с зарегистрированными катодами перезаряжаемых магниевых батарей; б – схема перезаряжаемых батарей  $\text{Mg}/\text{I}_2$  [21]

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.

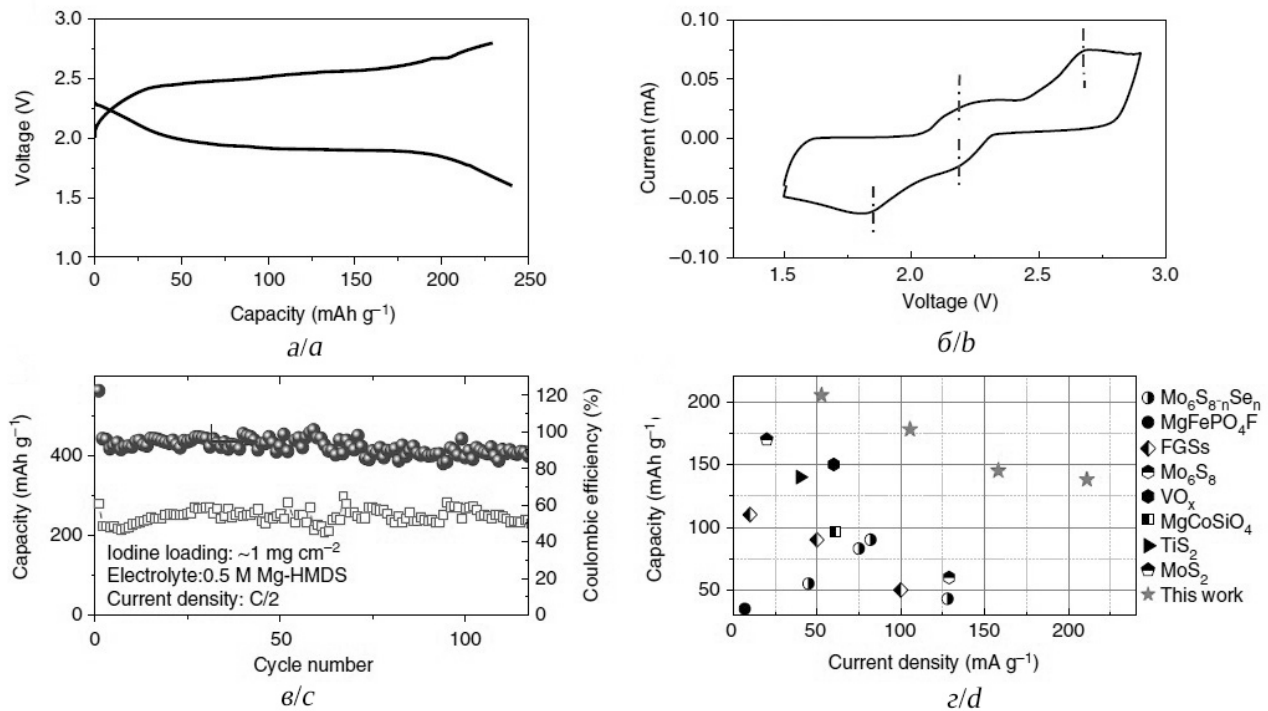


Рис. 22. Электрохимические характеристики перезаряжаемой батареи Mg/I<sub>2</sub> с катодом ACC/I<sub>2</sub>: *а* – типичные разрядные и зарядные кривые батареи Mg/I<sub>2</sub>; *б* – циклическая вольтамперограмма батареи Mg/I<sub>2</sub>, скорость сканирования 0.1 мВ/с; *в* – циклическая стабильность 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 – гексафторизопропанолбораты и гексафторизопропанолалюминаты – по-видимому, значительно менее дороги благодаря недефицитности исходных продуктов. Синтез гексафторизопропанола (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-tehnicheskie 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

Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 100–106

*Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp. 100–106

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-100-106>, EDN: SLIBHX

Научная статья

УДК 544.6:621.355

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТИМОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ В БОР

Д. Ю. Грызлов, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин<sup>✉</sup>

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4*

**Грызлов Дмитрий Юрьевич**, кандидат химических наук, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-7728-9581>, [w6u2008@yandex.ru](mailto:w6u2008@yandex.ru)

**Кулова Татьяна Львовна**, доктор химических наук, заведующий лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru)

**Скундин Александр Мордухаевич**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru)

**Аннотация.** Изучено внедрение лития в электроды на основе аморфного бора. Установлено, что обратимая емкость при внедрении лития составляет около 750 мА·ч/г. Наиболее эффективными с точки зрения удельной емкости являются электроды, содержащие графен в качестве электропроводящей добавки.

**Ключевые слова:** бор, внедрение лития, литий-ионные аккумуляторы

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

**Для цитирования:** Грызлов Д. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Исследование обратимого электрохимического внедрения лития в бор // Электрохимическая энергетика. 2022. Т. 22, № 2. С. 100–106. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-100-106>, EDN: SLIBHX

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

Article

## Study of the reversible electrochemical insertion of lithium into boron

D. Yu. Gryzlov, T. L. Kulova, A. M. Skundin<sup>✉</sup>

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS  
31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia*

**Dmitrii Yu. Gryzlov**, <https://orcid.org/0000-0002-7728-9581>, [w6u2008@yandex.ru](mailto:w6u2008@yandex.ru)

**Tatiana L. Kulova**, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, [tkulova@mail.ru](mailto:tkulova@mail.ru)

**Alexander M. Skundin**, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, [askundin@mail.ru](mailto:askundin@mail.ru)

**Abstract.** The reversible insertion of lithium into electrodes based on amorphous boron has been studied. The reversible capacity upon the lithium insertion has been found to be about 750 mA·h/g. The most efficient in terms of specific capacity are the electrodes containing graphene as a conductive additive.

**Keywords:** boron, lithium insertion, lithium-ion batteries

**Acknowledgments.** This work was carried out with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

**For citation:** Gryzlov D. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M. Study of the reversible electrochemical insertion of lithium into boron. *Electrochemical Energetics*, 2022, vol. 22, no. 2, pp.100–106 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2022-22-2-100-106>, EDN: SLIBHX

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

## ВВЕДЕНИЕ

Привлекательность бора как функционального материала для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов определяется его потенциально высокой теоретической ёмкостью по внедрению лития. В литературе упоминается возможность получения таких соединений бора с литием, как  $\text{Li}_7\text{B}_6$  (что соответствует теоретической удельной ёмкости 2846 мА·ч/г [1]),  $\text{Li}_5\text{B}_4$  (3046 мА·ч/г [2]),  $\text{Li}_2\text{B}$  (4873 мА·ч/г [3]) и даже  $\text{Li}_3\text{B}$  (7309 мА·ч/г [4]). Возможность внедрения лития в 2D материалы на основе бора была показана расчётами из первых принципов в работах [5, 6]. В первой из этих работ предсказывается возможность достижения удельной ёмкости 1720 мА·ч/г, во второй – 1653 мА·ч/г. Напомним, что теоретическая удельная ёмкость графита, используемого в литий-ионных аккумуляторах в настоящее время, составляет 372 мА·ч/г. Из экспериментальных работ, посвящённых исследованиям внедрения лития в элементарный бор, следует упомянуть [7]. В этой работе на плёнках бора толщиной 80 нм, полученных импульсным лазерным осаждением, были зарегистрированы ёмкости по внедрению лития 44, 192 и 26 мА·ч/г при температурах 20, 60 и 85°C.

В литературе имеется достаточно много публикаций по использованию бора в качестве допанта для различных функциональных материалов отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора, чаще всего углерода. Например, в [8] было установлено, что бор, применяемый при синтезе графитовых пен, влияет на степень их графитизации. Каталитический эффект бора заключается в стимулировании получения легкой графитоподобной углеродной пены. При этом бор в этом соединении присутствует в виде кар-

бида ( $\text{B}_4\text{C}$ ). (Бор рассматривается как катализатор графитизации, а кроме того, будучи акцептором электронов, бор в виде допанта может ускорять интеркаляцию лития). Обратимая ёмкость при внедрении лития в такой материал составляет около 310 мА·ч/г. Аналогичные результаты были доложены авторами [9] для легированного бором угольного порошка.

В статье [10] сообщается о синтезе пористых углеродных нанотрубок с высоким содержанием бора (15.05 ат.%) и одновременно легированных азотом (6.71 ат.%) в качестве потенциального материала для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Авторы делают общий вывод, что благодаря преимуществам структуры пористых нанотрубок и высокого уровня совместного содержания бора и азота углеродные нанотрубки обладают высокой обратимой ёмкостью (~900 мА·ч/г при плотности тока 200 мА/г) с хорошими показателями циклирования и мощности. Однако авторы не делают попытки объяснить столь высокую обратимую ёмкость углеродного композита внедрением лития в бор.

В общем при допировании углеродного материала бором атомы бора могут внедряться в межслоевые пространства, а могут частично образовать фазу уже упоминавшегося карбида бора. Как правило, уровень допирования составляет единицы процентов [11–22], но в некоторых случаях приходится говорить об исследованиях карбида бора [23]. Кроме того, были исследованы трёхкомпонентные системы C–B–N [24, 25]. Во всех цитированных работах отмечается некоторое увеличение разрядной ёмкости при допировании углерода бором, однако приведенные значения ёмкости для не допированных сравнительных образцов доволь-

но низки по сравнению с обычными значениями для углерода.

Исходя из вышеизложенного, представлялось интересным и полезным оценить возможность электрохимического внедрения лития в элементарный бор, поскольку такие результаты в литературе отсутствуют.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления активной массы исследуемых электродов 70 мас. % аморфного бора (ТУ 113-12-132-83, AntrazoXrom) смешивали с 20 мас. % электропроводящей добавки и 10 мас. % связующего компонента (поливинилиденфторид, Aldrich), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. В качестве электропроводящей добавки использовали два вида углеродных материалов: ацетиленовую сажу (Timcal, Бельгия) или графен. После тщательного смешения на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А (НПП «Академприбор», Россия) активную массу наносили на подложку из нержавеющей сетки с помощью скальпеля. Электроды сушили при температуре 90°C, прессовали давлением 2 т/см<sup>2</sup>, повторно сушили под вакуумом при температуре 120°C в течение 8 часов. Количество бора на электродах составляло около 3 мг/см<sup>2</sup>. Электрохимические испытания проводили в трехэлектродных ячейках. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготавливали из литиевой фольги. Нетканый полипропилен (НПО «Уфим», Россия) использовали в качестве сепаратора. Электролит состава 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси элitenкарбонат – диэтилкарбонат – диметилкарбонат (1:1:1) с содержанием воды не более 15 ppm ((917 Ti-Touch, Metrohm, Switzerland) использовали в качестве электролита. Электрохимические ячейки собирали в герметичном перчаточном боксе (ЗАО «Спектроскопические системы», Россия) с содержанием воды и кислорода не более 1 ppm. Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата (P20-X8, «Элинс», Россия) при развертке потенциала со скоростями от 0.025

до 0.1 мВ/с. Морфологию исходного порошка бора, а также электродов до и после циклирования исследовали с помощью двухлучевого электронного микроскопа Helios NanoLab 650 (FEI, Netherlands) при ускоряющем напряжении 2 кВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изображения морфологии исходного порошка бора. Средний размер частиц бора составлял около 500 нм. По данным электронно-дисперсионного анализа, порошок бора содержал примеси С, О, Al, Mg, Si, P, Fe. Общее содержание примесей не превышало 4 мас. %, что соответствует сертификату.

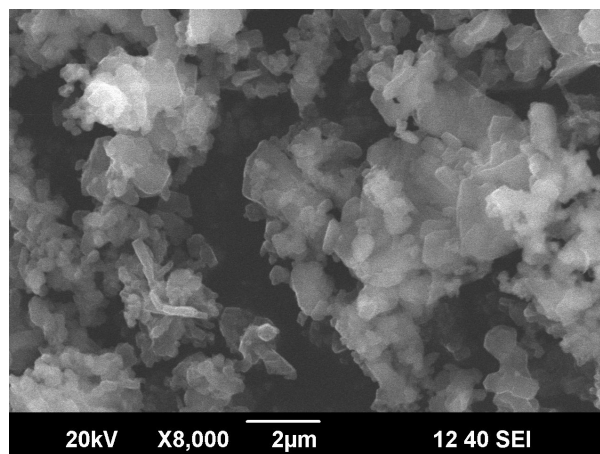


Рис. 1. Изображение исходного порошка бора в сканирующем электронном микроскопе

Fig. 1. The SEM-image of the initial boron powder

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы электродов из бора с использованием графена в качестве электропроводящей добавки при различных скоростях развертки потенциала.

Форма вольтамперограммы для первого цикла свидетельствует о протекании необратимых процессов при первой катодной поляризации. Для всех последующих циклов вольтамперные кривые характерны для протекания обратимого процесса внедрения-экстракции лития в бор и имеют характерную форму. На катодных ветвях кривых выделяются два чётких максимума в интервалах потенциалов 0.68–0.84 и 1.48–1.58 В.

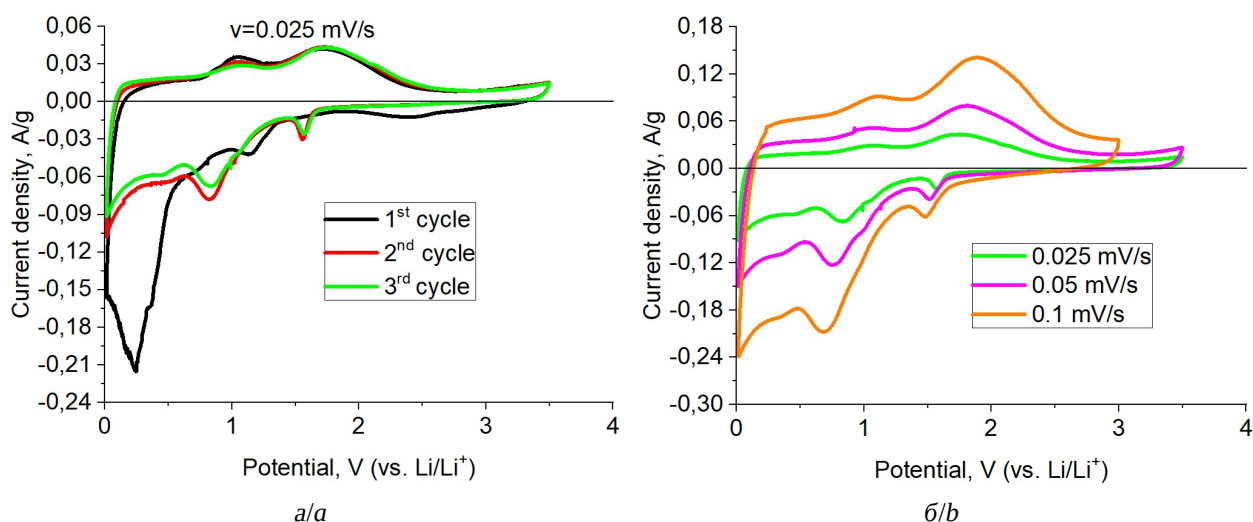


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электродов из элементарного бора для первых трех циклов при  $v = 0.025$  мВ/с (а) и при  $v = 0.025, 0.05$  и  $0.1$  мВ/с (б) (цвет online)

Fig. 2. CVA of the boron-based electrodes for the initial three cycles with  $v = 0.025$  mV/s (a) and with  $v = 0.025, 0.05$ , and  $0.1$  mV/s (b) (color online)

На анодных ветвях кривых можно проследить слабовыраженный максимум при потенциалах 1.0–1.1 В и чёткий максимум в интервале потенциалов 1.75–1.88 В. Изменение положения максимумов с изменением скорости развёртки потенциала свидетельствует о значительной замедленности катодных и анодных процессов: все максимумы смещаются пропорционально логарифму скорости развёртки потенциала (рис. 3).

Причина появления двух максимумов на вольтамперограммах остаётся неясной, но можно предполагать, что литий внедряется в бор в двух структурных или энергетических позициях.

Зависимость токов максимумов от скорости развёртки потенциала не линеаризуется ни в натуральных, ни в корневых координатах. Для наиболее выраженного катодного максимума  $d \lg I_c / d \lg v = 0.820$ , а для наиболее выраженного анодного максимума  $d \lg I_a / d \lg v = 0.864$ . Обычно такую ситуацию связывают с протеканием как объёмных процессов внедрения лития, так и некоторых поверхностных процессов. В данном случае трудно предполагать какой-либо поверхностный процесс с достаточно большой ёмкостью, так что вопрос о природе зависимости токов максимума от скорости

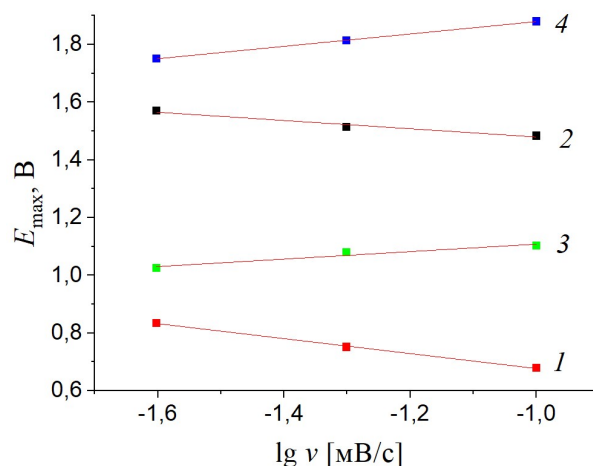


Рис. 3. Изменения положения катодных (1, 2) и анодных (3, 4) максимумов на вольтамперограммах с изменением логарифма скорости развёртки потенциала

Fig. 3. The potentials of cathodic (1, 2) and anodic (3, 4) maxima in voltammograms vs. potential scan rate

развёртки потенциала остаётся открытым. Теоретическая удельная емкость бора при внедрении 1 моля лития составляет около 2680 мА·ч/г. Удельная емкость, рассчитанная из данных рис. 2, б, составила 778, 763, 656 мА·ч/г при скоростях развёртки потенциала 0.025, 0.05 и 0.1 мВ/с соответственно, что свидетельствует о внедрении около 0.3 моля лития.

Рис. 1 позволяет оценить удельную площадь поверхности порошка бора с характерным размером частиц  $a = 500$  нм. С учётом плотности бора  $\rho = 2.34$  г/см<sup>3</sup> удельная площадь поверхности

$$S = 6a^2/\rho a^3 \sim 5 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Удельная ёмкость 800 мА·ч/г, отнесённая к площади поверхности, составляет нереальную величину – около  $6 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>2</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые экспериментально показана возможность обратимого внедрения лития в электроды из элементарного бора. С учётом низкой электронной проводимости бора реализуемая ёмкость зависит от природы электропроводящей добавки. При использовании графена можно получить удельную ёмкость до 750 мА·ч/г, что соответствует составу интеркалята Li<sub>0.3</sub>B.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dallek S., Ernst D. W., Larrick F. B. Thermal Analysis of Lithium-Boron Alloys // *J. Electrochem. Soc.* 1979. Vol. 126. P. 866–870. <https://doi.org/10.1149/1.2129157>
2. Wang F. E., Mitchell M. A., Sutula R. A., Holden J. R., Bennet L.H. Crystal-structure study of a new compound Li<sub>5</sub>B<sub>4</sub> // *J. Less-Common Met.* 1978. Vol. 57. P. 237–251. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90219-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90219-9)
3. James S. D., DeVries L. E. Structure and Anodic Discharge Behavior of Lithium-Boron Alloys in the LiCl-KCl Eutectic Melt // *J. Electrochem. Soc.* 1976. Vol. 123. P. 321–327. <https://doi.org/10.1149/1.2132818>
4. Meden A., Mavri J., Bele M., Pejovnik S. Dissolution of Boron in Lithium Melt // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 4252–4260. <https://doi.org/10.1021/j100012a055>
5. Mortazavi B., Dianat A., Rahaman O., Cuniberti G., Rabczuk T. Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 329. P. 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.109>
6. Jiang N., Li B., Ning F., Xia D. All boron-based 2D material as anode material in Li-ion batteries // *J. Energy Chem.* 2018. Vol. 27. P. 1651–1654. <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2018.01.026>
7. Ding X., Lu X., Fu Z., Li H. Temperature-dependent lithium storage behavior in tetragonal boron (B50) thin film anode for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 87. P. 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.078>
8. Rodríguez E., Cameán I., García R., García A. B. Graphitized boron-doped carbon foams: Performance as anodes in lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. P. 5090–5094. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.078>
9. Zhou X., Ma L., Yang J., Huang B., Zou Y., Tang J., Xie J., Wang S., Chen G. Properties of graphitized boron-doped coal-based coke powders as anode for lithium-ion batteries // *J. Electroanal. Chem.* 2013. Vol. 698. P. 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.019>
10. Zhang L., Xia G., Guo Z., Li X., Sun D., Yu X. Boron and nitrogen co-doped porous carbon nanotubes webs as a high-performance anode material for lithium ion batteries // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41. P. 14252–14260. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.016>
11. Way B. M., Dahn J. R. The Effect of Boron Substitution in Carbon on the Intercalation of Lithium in Li<sub>x</sub>(B<sub>z</sub>C<sub>1-z</sub>)<sub>6</sub> // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 141. P. 907–912. <https://doi.org/10.1149/1.2054856>
12. Tanaka U., Sogabe T., Sakagoshi H., Ito M., Tojo T. Anode property of boron-doped graphite materials for rechargeable lithium-ion batteries // *Carbon.* 2001. Vol. 39. P. 931–936. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00211-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00211-6)
13. Liu T., Luo R., Yoon S.-H., Mochida I. Anode performance of boron-doped graphites prepared from shot and sponge cokes // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 1714–1719. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.104>
14. Yin G., Gao Y., Shi P., Cheng X., Aramata A. The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials // *Mater. Chem. Phys.* 2003. Vol. 80. P. 94–101. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00337-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00337-1)
15. Kim C., Fujino T., Miyashita K., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Microstructure and Electrochemical Properties of Boron-Doped Mesocarbon Microbeads // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. P. 1257–1264. <https://doi.org/10.1149/1.1393346>
16. Kim C., Fujino T., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Structural and Electrochemical Properties of Pristine and B-Doped Materials for the Anode of Li-Ion Secondary Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. P. 1265–1270. <https://doi.org/10.1149/1.1393347>



17. Morita T., Takami N. Characterization of oxidized boron-doped carbon fiber anodes for Li-ion batteries by analysis of heat of immersion // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 2591–2599. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.010>
18. Endo M., Kim C., Karaki T., Nishimura Y., Matthews M. J., Brown S. D. M., Dresselhaus M. S. Anode performance of a Li in battery based on graphitized and B-doped milled mesophase pitch-based carbon fibers // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 561–568. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00222-X)
19. Fujimoto H., Mabuchi A., Natarajan C., Kasuh T. Properties of graphite prepared from boron-doped pitch as an anode for a rechargeable Li ion battery // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 567–574. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00152-X)
20. Hamada T., Suzuki K., Kohno T., Sugiura T. Coke powder heat-treated with boron oxide using an Acheson furnace for lithium battery anodes // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 2317–2322. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00122-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00122-7)
21. Chen M.-H., Wu G.-T., Zhu G.-M., You J.-K., Lin Z.-G. Characterization and electrochemical investigation of boron-doped mesocarbon microbead anode materials for lithium ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2002. Vol. 6. P. 420–427. <https://doi.org/10.1007/s100080100244>
22. Xiang H.-Q., Fang S.-B., Jiang Y.-Y. Carbons prepared from boron-containing polymers as host materials for lithium insertion // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 148. P. 35–43. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00108-X)
23. Zhao X., Sanderson R.J., Dunlap R.A., Obrovac M.N. The Electrochemistry of Sputtered and Ball Milled  $C_{1-x}B_x$  ( $0 < y < 0.60$ ) Alloys in Li and Na Cells // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 209. P. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.188>
24. Morita M., Hanada T., Tsutsumi H., Matsuda Y., Kawaguchi M. Layered-Structure  $BC_2N$  as a Negative Electrode Matrix for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1992. Vol. 139. P. 1227–1230. <https://doi.org/10.1149/1.2069387>
25. Ishikawa M., Nakamura T., Morita M., Matsuda Y., Tsujioka S., Kawashima T. Boron-carbon-nitrogen compounds as negative electrode matrices for rechargeable lithium battery systems // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 55. P. 127–130. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02173-Z](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02173-Z)

#### REFERENCES

1. Dallek S., Ernst D. W., Larrick F. B. Thermal Analysis of Lithium-Boron Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, pp. 866–870. <https://doi.org/10.1149/1.2129157>
2. Wang F. E., Mitchell M. A., Sutula R. A., Holden J. R., Bennet L. H. Crystal-structure study of a new compound  $Li_5B_4$ . *J. Less-Common Met.*, 1978, vol. 57, pp. 237–251. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90219-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90219-9)
3. James S. D., DeVries L. E. Structure and Anodic Discharge Behavior of Lithium-Boron Alloys in the LiCl-KCl Eutectic Melt. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, pp. 321–327. <https://doi.org/10.1149/1.2132818>
4. Meden A., Mavri J., Bele M., Pejovnik S. Dissolution of Boron in Lithium Melt. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, pp. 4252–4260. <https://doi.org/10.1021/j100012a055>
5. Mortazavi B., Dianat A., Rahaman O., Cuniberti G., Rabczuk T. Borophene as an anode material for Ca, Mg, Na or Li ion storage: A first-principle study. *J. Power Sources*, 2016, vol. 329, pp. 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.109>
6. Jiang N., Li B., Ning F., Xia D. All boron-based 2D material as anode material in Li-ion batteries. *J. Energy Chem.*, 2018, vol. 27, pp. 1651–1654. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.026>
7. Ding X., Lu X., Fu Z., Li H. Temperature-dependent lithium storage behavior in tetragonal boron (B50) thin film anode for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.078>
8. Rodríguez E., Cameán I., García R., García A. B. Graphitized boron-doped carbon foams: Performance as anodes in lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5090–5094. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.078>
9. Zhou X., Ma L., Yang J., Huang B., Zou Y., Tang J., Xie J., Wang S., Chen G. Properties of graphitized boron-doped coal-based coke powders as anode for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, vol. 698, pp. 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.019>
10. Zhang L., Xia G., Guo Z., Li X., Sun D., Yu X. Boron and nitrogen co-doped porous carbon nanotubes webs as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 14252–14260. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.016>
11. Way B. M., Dahn J. R. The Effect of Boron Substitution in Carbon on the Intercalation of Lithium in  $Li_x(B_2C_{1-z})_6$ . *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 141, pp. 907–912. <https://doi.org/10.1149/1.2054856>
12. Tanaka U., Sogabe T., Sakagoshi H., Ito M., Tojo T. Anode property of boron-doped graphite materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 931–936. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00211-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00211-6)
13. Liu T., Luo R., Yoon S.-H., Mochida I. Anode performance of boron-doped graphites prepared from shot and sponge cokes. *J. Power Sources*,

2010, vol. 195, pp. 1714–1719. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.104>

14. Yin G., Gao Y., Shi P., Cheng X., Aramata A. The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, vol. 80, pp. 94–101. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00337-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00337-1)

15. Kim C., Fujino T., Miyashita K., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Microstructure and Electrochemical Properties of Boron-Doped Mesocarbon Microbeads. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 1257–1264. <https://doi.org/10.1149/1.1393346>

16. Kim C., Fujino T., Hayashi T., Endo M., Dresselhaus M. S. Structural and Electrochemical Properties of Pristine and B-Doped Materials for the Anode of Li-Ion Secondary Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 1265–1270. <https://doi.org/10.1149/1.1393347>

17. Morita T., Takami N. Characterization of oxidized boron-doped carbon fiber anodes for Li-ion batteries by analysis of heat of immersion. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 2591–2599. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.010>

18. Endo M., Kim C., Karaki T., Nishimura Y., Matthews M. J., Brown S. D. M., Dresselhaus M. S. Anode performance of a Li in battery based on graphitized and B-doped milled mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 561–568. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00222-X)

19. Fujimoto H., Mabuchi A., Natarajan C., Kasuh T. Properties of graphite prepared from boron-doped pitch as an anode for a rechargeable Li ion

battery. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 567–574. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00152-X)

20. Hamada T., Suzuki K., Kohno T., Sugiura T. Coke powder heat-treated with boron oxide using an Acheson furnace for lithium battery anodes. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 2317–2322. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00122-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00122-7)

21. Chen M.-H., Wu G.-T., Zhu G.-M., You J.-K., Lin Z.-G. Characterization and electrochemical investigation of boron-doped mesocarbon microbead anode materials for lithium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2002, vol. 6, pp. 420–427. <https://doi.org/10.1007/s100080100244>

22. Xiang H.-Q., Fang S.-B., Jiang Y.-Y. Carbons prepared from boron-containing polymers as host materials for lithium insertion. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, pp. 35–43. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00108-X)

23. Zhao X., Sanderson R. J., Dunlap R. A., Obrovac M. N. The Electrochemistry of Sputtered and Ball Milled  $C_{1-x}B_x$  ( $0 < x < 0.60$ ) Alloys in Li and Na Cells. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, pp. 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.188>

24. Morita M., Hanada T., Tsutsumi H., Matsuda Y. and Kawaguchi M. Layered-Structure  $BC_2N$  as a Negative Electrode Matrix for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, pp. 1227–1230. <https://doi.org/10.1149/1.2069387>

25. Ishikawa M., Nakamura T., Morita M., Matsuda Y., Tsujioka S., Kawashima T. Boron-carbon-nitrogen compounds as negative electrode matrices for rechargeable lithium battery systems. *J. Power Sources*, 1995, vol. 55, pp. 127–130. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02173-Z](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02173-Z)

Поступила в редакцию 23.05.2022; одобрена после рецензирования 06.06.2022; принята к публикации 23.06.2022  
The article was submitted 23.05.2022; approved after reviewing 06.06.2022; accepted for publication 23.06.2022

**АЛЕКСАНДР МОРДУХАЕВИЧ СКУНДИН**  
**(к восьмидесятипятилетию со дня рождения)**

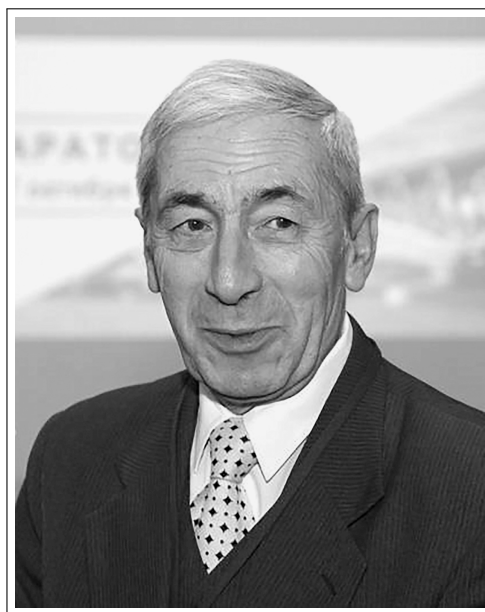
27 июня 2022 года исполнилось 85 лет А. М. Скундину.

В 1959 году А. М. Скундин окончил Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева (МХТИ), где выполнил свою первую электрохимическую работу по анодному окислению феноксиэтанола. После окончания МХТИ А. М. Скундин работал во ВНИИТе, где вначале проводил исследования звукоэлектрохимических явлений, а затем приступил к работе по топливным элементам. Тогда же он подготовил кандидатскую диссертацию, где одним из первых на примере ионизации хлора экспериментально подтвердил применимость теории замедленного разряда к электродным процессам в расплавах.

С 1966 г. А. М. Скундин работает в Институте электрохимии АН СССР (ныне – Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН), где прошёл путь от младшего научного сотрудника до заведующего отделом; в 2012 году в связи с семидесятипятилетием он оставил административную должность и продолжает работать в должности главного научного сотрудника.

Круг научных интересов А. М. Скундина достаточно широк. Многочисленные исследования связаны с проблемами электрокатализа. Именно исследованиям металлических электрокатализаторов на носителях была посвящена его докторская диссертация (1986 г.), в которой были экспериментально разделены влияние размера нанесённых частиц и влияние электронного взаимодействия частиц с носителем. Для количественной оценки такого взаимодействия был применен метод фотоэмиссии электронов в раствор. К исследованиям нанесенных микрочастиц примыкают также работы по тонким плёнкам полуметалла (висмута), в которых было экспериментально обнаружено проявление квантового размерного эффекта.

Практическое применение электрокатализаторы на носителях нашли в разнообразных топливных элементах, которыми А. М. Скундин занимался более 40 лет. Другим важным практическим применением нанесенных электрокатализаторов была разработка устройств медицинского и экологического назначения, в частности разработка метода и приборов для электрохимической детоксикации организма. Эта работа была удостоена Премии Правительства Российской Федерации (1995 г.).



---

С конца восьмидесятых годов прошлого века под руководством А. М. Скундина проводятся фундаментальные исследования процессов в литий-ионных аккумуляторах, а в последнее десятилетие в круг этих исследований попали натрий-ионные аккумуляторы и другие устройства «пост-литиевой эпохи». Были проведены исследования классического варианта литий-ионных аккумуляторов (в частности, исследования влияния температуры на интеркаляцию лития в углерод), а также многочисленные исследования новых электродных материалов на основе кремния, германия, оксидов олова. Исследования внедрения лития в материалы на основе кремния были отмечены Главной премией МАИК-Наука-Интерпериодика за 2006 год.

А. М. Скундин ведет большую преподавательскую деятельность как профессор кафедры химии и электрохимической энергетики НИУ «МЭИ», читает курсы лекций «Теоретическая электрохимия» и «Специальные вопросы электрохимии».

А. М. Скундин – автор более 450 научных работ в ведущих научных изданиях, а также 10 монографий и учебных пособий, 14 глав в коллективных монографиях и 49 патентов и авторских свидетельств. А. М. Скундин является членом Ученого Совета ИФХЭ РАН, членом секции «Электрохимия» Ученого Совета ИФХЭ РАН, членом Диссертационных советов при ИФХЭ РАН и МЭИ. Кроме этого, он является заместителем главного редактора журнала «Электрохимическая энергетика», членом редколлегии журнала «Электрохимия» и научным редактором его английской версии (Russian Journal of Electrochemistry), а также членом Международного Электрохимического Общества (Member of International Society of Electrochemistry) и членом Электрохимического Общества (Member of Electrochemical Society).

Под руководством А. М. Скундина и при его консультировании подготовлены и успешно защищены 2 докторские и 5 кандидатских диссертаций.

Доброжелательность Александра Мордухаевича, его чувство юмора, интеллект и оптимизм хорошо известны его коллегам и студентам.

Коллектив редколлегии журнала сердечно поздравляет Александра Мордухаевича с юбилеем, желает ему крепкого здоровья, творческих успехов, благополучия, осуществления всех намеченных планов.

*Редколлегия журнала*

Редактор *А. П. Агафонов*  
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*  
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*  
Технический редактор *С. С. Дударева*  
Корректор *С. С. Дударева*

---

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

---

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г. Повторно перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций в связи с изменением состава учредителей — свидетельство серия ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

---

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталогах «Пресса России» ([www.pressa-rf.ru](http://www.pressa-rf.ru)), «Пресса по подписке» ([www.akc.ru](http://www.akc.ru)) и ГК «Урал-Пресс» ([ural-press.ru](http://ural-press.ru)). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе ([energetica.sgu.ru](http://energetica.sgu.ru))

---

Подписано в печать 28.10.22. Подписано в свет 07.11.22. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 6.06 (6.5). Тираж 100. Заказ 63-Т.

---

Издательство Саратовского университета.  
410012, Саратов, Астраханская, 83.  
Типография Саратовского университета.  
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 2 0 0 2