

МАГНИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ЛИТИЕВЫМ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

С развитием технического прогресса широко востребованные литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) теряют свою значимость в обеспечении электроэнергией портативных электронных устройств и автономных транспортных средств из-за недостаточно высокой энергоемкости, а также мощности, высокой стоимости и отсутствия гарантированной безопасности. К числу перспективных альтернативных разрабатываемых аккумуляторных систем относятся магний-ионные аккумуляторы (МИА). В данном кратком обзоре проанализированы литературные сведения, касающиеся отрицательного и положительного электродов, электролита в МИА и аккумулятора в целом. В связи с непригодностью для МИА магниевых электролитов – аналогов традиционных литиевых электролитов, существует проблема синтеза новых магниевых электролитов, совместимых с магнием и материалом положительного электрода. Обеспечение высокой кулоновской эффективности (КЭ) процесса осаждения/растворения магния связано с решением проблемы образования оксидной пленки на магнии, непроницаемой для ионов Mg^{2+} . Проблемой является также подбор материала для положительного электрода для реализации высокоэнергоемкого МИА; представлен ряд материалов, апробированных в магниевых электролитах. О степени готовности МИА к масштабной замене ЛИА можно судить по достигнутым электрохимическим характеристикам исследованных систем. Успехи с МИА на основе Шевреле-фаз (Mo_6S_8) сводятся к обратимому циклированию на протяжении 2000–3000 циклов, но с обеспечением низкой разрядной емкости Q ($100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) и напряжения E (1,1–1,2 В), которые не адекватны такому коммерческим ЛИА ($140 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, $E=3,7\text{В}$). Перспективными материалами для МИА являются оксиды с высоким окислительным состоянием – MnO_2 , наиболее подробно представленный в данном обзоре, а также V_2O_5 . Однако их высокая начальная емкость ($270\text{--}310 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) в МИА снижается быстро в первые 10–20 циклов. Стратегия гибридного магний-литий-ионного аккумулятора привлекает возможностью осуществления длительного стабильного циклирования, но стоимость используемой в нем разделительной мембраны высокая, и техническое усложнение системы является ее недостатком. До наступления эры МИА исследователям и разработчикам предстоит решить еще ряд задач, но прогнозы на ее приближение оптимистичны.

Ключевые слова: магний-ионный аккумулятор, магний, электролит, оксидная пленка, положительный электрод, стабильное циклирование.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) появились на коммерческом рынке в 90-х годах прошлого века и стали основными потребителями энергии в портативной электронной технике. С тех пор достигнуты значительные успехи в ЛИА, но существуют проблемы потери ими емкости [1], безопасности (воспламенение на Боинге 787 [2]) и высокой стоимости. К сожалению, они не удовлетворяют потребности современных портативных электронных устройств и автономных транспортных средств по энергоемкости и мощности.

© Р.Д. Апостолова, 2017

Некоторые высокоэнергоемкие системы для последующей аккумуляторной эры находятся на стадии исследования, подобно цинк-воздушному аккумулятору, и в поиске новых решений аккумуляторы на основе натрия, а развитие магниевых аккумуляторов задерживают их низкая емкость и напряжение [3]. Тем не менее, МИА рассматриваются как наиболее перспективные системы для замены ЛИА.

Исследования по разработке МИА представлены во множестве литературных источников, в числе которых [4–14]. Показано, как ос-

новные составляющие батареи анод, катод и электролит в МИА отличаются значительно от таковых в ЛИА.

Почему магний в МИА как отрицательный электрод?

У магния удачный баланс между потенциалом восстановления, теоретической емкостью и распространенностью в природе. При циклировании МИА ион Mg^{2+} переносит два электрона с теоретической емкостью $2205 \text{ А}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, объемной емкостью $3833 \text{ А}\cdot\text{ч}\cdot\text{дм}^{-3}$, удельной энергией $3800 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ [12]. Магниевого соединения не токсичны; магний в 25 раз дешевле лития, он широко распространен в природе (в земной коре: $Mg \sim 13,9\%$, $Li \sim 0,0007\%$); на магнии, в отличие от лития, не образуются дендриты при циклировании в магниевом электролите, что повышает безопасность аккумулятора на основе магния; процесс получения магния легче, чем лития.

На воздухе на магнии образуется оксидная пленка, тормозящая перенос ионов магния и снижающая эффективность обратимого преобразования МИА. Перед сборкой аккумулятора ее удаляют полированием или травлением в хромовой кислоте. Показано, что магниевые сплавы – лучшая альтернатива чистому магнию применительно к МИА. Они значительно дешевле магния, мало изменяются при хранении на воздухе. В работе [15] исследованы в магниевом электролите сплавы AZ31, AZ61, AT61, AP61. Показано, что при содержании 6% алюминия в сплаве улучшаются разрядные характеристики, структурная стабильность циклируемого материала и возможность достижения кулоновской эффективности (КЭ) осаждения/растворения магния 100%. Получено обратимое осаждение/растворение магния на сплаве AP65 с необработанной поверхностью.

К сожалению, простые магниевые сплавы подвержены большим объемным изменениям при циклировании (214% для $Mg_{2-x}Sn$), что ведет к низкой КЭ циклирования. Singh et al. в Toyota использовали коммерческие нанопроволоки олова для Mg-анодов с получением емкости, близкой к теоретической [16]. Сплав Mg–Sn может быть эффективным в практическом аноде при развитии нанопористых форм, обратимо перенося ионы магния с теоретической емкостью $903 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [17].

Успешным стало наноструктурирование при использовании висмута в магниевом аноде. Shao et al. [18] продемонстрировали висмутые нанотрубки в магниевых анодах, которые обеспечивают высокую разрядную скорость с отдачей емкости $303 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 200 циклов.

Магниевые электролиты

Магниевые электролиты должны удовлет-

ворять требования: КЭ процесса осаждения/растворения магния – 100%; высокое окно электрохимической стабильности электролита – выше 3 В относительно Mg^{2+}/Mg^0 ; обеспечение высокой коррозионной стойкости конструкционных материалов; совместимость с катодным материалом при условии обратимого магнезирования с высокой КЭ.

Число перспективных электролитов, проводящих ионы магния, более ограничено, чем литиевых. С одной стороны, аналог литий-ионного электролита $Mg(ClO_4)_2$ с апротонным растворителем ацетонитрилом (АН) и алкилкарбонатами способствует формированию пассивационного слоя, непроводящего ионов Mg^{2+} на магниевом аноде, снижающего циклирующую способность МИА. С другой стороны эти электролиты имеют узкое окно стабильности. Электролиты $Mg(ClO_4)_2$ в АН или пропиленкарбонате (ПК) часто используют в электрохимических исследованиях катодов для МИА. Однако высокая плотность зарядов Mg^{2+} приводит к большой энергии десольватации на катоде (в 3 раза выше, чем Li^+) [19]. Поэтому влияние магниевых электролитов является существенным для преобразования катода. Например, тогда как эффективное преобразование наблюдается для Шевреле-фаз в системе $Mg(AlCl_2BuEt)_2/ТГФ$, значительно хуже их электрохимическое поведение в системе $Mg(ClO_4)_2/АН$, и магнезирование не осуществляется в электролите с растворителем ПК [20]. На аноде АН разлагается раньше, чем начинается осаждение магния [21]. Обратимое осаждение магния показано в растворителях тетрагидрофуран (ТГФ), диметоксиэтан (ДМЭ), диглим, тетраглим. Высоковольтные катоды MnO_2 , V_2O_5 , используемые в ЛИА, стабильны до 4 В в традиционных электролитах $Mg(ClO_4)_2/АН$ или ПК, но не в паре с магниевым противоэлектродом, не совместимым с этими электролитами. Первые магниевые электролиты на основе реагентов Гриньяра (магниевых органо-хлоридов) в ТГФ при обратимом осаждении магния с высокой КЭ имеют узкое окно электрохимической стабильности (менее 1,0–1,5 В). Пионерские исследования Gregory et al. при использовании органо-алюминатов или органо-боратов, подобных магний-бор-бутану $Mg(BBu_4)_2$ в ТГФ показали удовлетворительную стабильность в контакте с магниевыми анодами, но их средняя эффективность циклирования была не адекватна таковой практических ЛИА [22].

Aurbach et al. достигли успехов с электролитом на основе $Mg(AlCl_{4-x}R_x)_2$ (R_x – органический радикал), в котором магний показал хорошие заряд-разрядные свойства. Семейство электролитов $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ в ТГФ с названи-

ем органо-дихлоркомплекс (DCC), обеспечивающий высокую обратимость процесса осаждения/растворение магния, стабильно лишь до ~2,3 В [23]. Летучий растворитель ТГФ ограничивает безопасность аккумулятора, тогда как хлоридсодержащие электролиты коррозионно активны с компонентами магниевого аккумулятора.

Предложена стратегия синтеза электролитов для повышения окислительной стабильности модифицированных Гриньяр-реагентов замещением фенолята алкоксидами [24]. Развита класс магниеых электролитов на основе алкоксидных магниеых соединений, которые показывают обратимое осаждение магния при нахождении на воздухе в течение нескольких часов. Синтезированные соли магния $n\text{-BuOMgCl}$, tert-BuOMgCl и $\text{Me}_3\text{SiOMgCl}$ не пирофорны, хорошо растворимы в ТГФ, обладают высокой проводимостью в ТГФ ($1,20 \text{ мС}\cdot\text{см}^{-1}$ при концентрации $1,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). В растворах этих солей магний не пассивируется. Емкость системы $\text{Mo}_6\text{S}_8/1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} (\text{tert-BuOMgCl})_6\text{-AlCl}_3/\text{ТГФ}/\text{Mg}$ составляет $75 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости разряда $0,5 \text{ С}$ и $56 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при 2 С . Mo_6S_8 -электрод обладает обратимой емкостью $130 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при 50°C , близкой к теоретической емкости Mo_6S_8 . Однако напряжение МИА на основе Mo_6S_8 низкое ($1,1 \text{ В}$).

Для увеличения окислительной стабильности электролита до $2,4\text{--}3,7 \text{ В}$ использовали композиции кислоты Лэви с Гриньяр-реагентами [25–27]. Kim et al. показали, что с объемным амином гексаметилдисилазан (HMDS) магниеый электролит образует кристаллическую структуру, стабильна до $3,3 \text{ В}$ и пригоден для Mg/S аккумулятора [28].

Ряд электролитов показывает высокую стабильность при использовании Pt или фторированного оксида олова в рабочем электроде. Однако стабильность снижается при использовании менее инертного металла и традиционного конструкционного материала ЛИА нержавеющей стали. Не менее важно получить высокую стабильность катодного материала в магниеом электролите.

Снижение содержания хлорида в Mg^{2+} -ионном электролите путем замены хлорида AlCl_3 на феноксид $\text{Al}(\text{OPh})_3$ улучшило стабильность электродов из Pt и нержавеющей стали [29]. На нержавеющей стали наблюдали минимальный питтинг после электролиза при потенциале 5 В относительно $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ в течение 96 ч по сравнению с экстремальным питтингом в электролите АРС (смесь основания Лэви PhMgCl и кислоты Лэви AlCl_3 в ТГФ) в течение 24 ч [30].

Система $\text{MgFeSiO}_4/\text{Mg}$ с электролитом магний-бис-трифторметилсульфонил-имид $[\text{Mg}(\text{TFSI})_2]$ -триглим обладает такими достоин-

ствами, как низкая воспламеняемость, отсутствие Cl^- , ТГФ [31]. Ее первичная разрядная емкость — более $300 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ с хорошей обратимостью при среднем потенциале $2,4 \text{ В}$ относительно $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$.

Прогресс в развитии электролитов произошел в последние 15 лет [5,11,14]. Так, снижение концентрации хлорида в электролите открыло коррозионно не активные электролиты с хорошей проводимостью ($>1 \text{ мС}\cdot\text{см}^{-1}$), эффективное растворение/осаждение магния ($\text{КЭ}>98\%$) и анодную стабильность выше 3 В .

Liu et al. приготовили электролит с анодной стабильностью $3,4 \text{ В}$ при взаимодействии MgCl_2 с кислотой Лэви AlEtCl_2 , AlPh_3 или AlCl_3 [32]. Группа Mohtadi предложила простой совместимый с магнием коррозионно не активный электролит на основе монокарборана магния (ММС) с анодной стабильностью $3,8 \text{ В}$ относительно $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$. Новая концепция окислительной стабилизации включает бор-кластер-анионы монокарборана $(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})^{1-}$ с высокой окислительной стабильностью в эфирных растворителях [33]. Guo et al. представили синтез магний-органобората в реакции $\text{tris}(3,5\text{-диметилфенил})\text{бора}$ с PhMgCl [34]. Ряд новых магниеых электролитов развит с окном электрохимической стабильности, близким к 4 В или более [5,7,14].

Бор-гидрид $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ рассматривали для МИА в жидких электролитах [34–39]. Описаны способы синтеза магний-бор-гидрида $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, который может существовать во множестве сложных кристаллических полиморфных фаз: гексагональной (P6122), кубической (Id-3a), орторомбической (Fddd), тригональной (P3112) и как аморфный [35].

Mohtadi et al. продемонстрировали сольватацию $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ в ТГФ, а также ДМЭ в присутствии Шевреле-фаз [38]. Электрохимическое преобразование $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ в ДМЭ лучше, чем в ТГФ, и магний не загрязнен бором в отличие от полученного в ТГФ.

Предложен МИА, в котором $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ и TiO_2 использованы в электролите ($0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{Mg}(\text{BH}_4)_2/1,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{LiBH}_4$, тетраглим) [39]. После 80 циклов разряд-зарядная емкость составляет $140 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Показана зависимость окна электрохимической стабильности магниеого электролита от природы токового коллектора. Используемые в ЛИА медные и алюминиевые коллекторы корродируют в электролите $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{ТГФ}$ [40,41]. Хлоридсодержащие электролиты идентифицированы как коррозионно активные с неблагородными металлами, что проблематично для такого конструкционного компонента аккумулятора, как нержавеющая сталь. На Мо

и W формируются пассивационные слои, и анодная стабильность достигает 2,8 В [42,43]. Углеродные ткани или углеродная бумага демонстрируют высокую окислительную стабильность с возможностью иметь на их основе недорогой токовый коллектор в магниевом электролите. Активированный углерод может быть альтернативой магниевому рабочему противэлектроду. Платина и стеклоуглерод показывают хорошую стабильность (до 3 В в электролите 0,50 моль·л⁻¹ PhMgCl/0,25 моль·л⁻¹ AlCl₃/ТГФ), которые используют для научных исследований [44]. Стеклоуглеродное покрытие, образованное плазменным способом, ингибирует питтинговую коррозию на различных металлах при 4 В относительно Mg²⁺/Mg⁰.

Неводный электролит на основе диметилсульфоксида и бромида магния, обладающий ионной проводимостью 10⁻² См·см⁻¹ при комнатной температуре, синтезирован для МИА по методу «растворитель в соли» [45]. Изучены составы электролита с низкой, промежуточной и высокой концентрацией (5,4 моль·л⁻¹) магниевой соли. Число переноса ионов Mg²⁺ может достигать 0,7. Исследован прототип источника тока графит/магний, показавший стабильный профиль напряжения при циклировании, свидетельствующий, как считают авторы, о перспективности нового электролита для МИА.

Многие электролиты для МИА не могут обеспечить высокую удельную энергию высоковольтных катодных материалов. Проверена вероятность того, что эти электролиты не стабильны на пористых электродах [46]. Испытаны электроды с пористым углеродным покрытием на графитовой фольге и нержавеющей стали. Установлено, что окислительная стабильность на пористых электродах значительно снижена по сравнению с таковой на отполированных платиновых электродах. Стабильность приравнивается 3 В относительно Mg²⁺/Mg⁰ для лучших испытанных образцов.

NuLi et al. продемонстрировали обратимое электроосаждение магния на инертном металле из раствора трифлата магния [Mg(CF₃SO₃)₂] в ионной жидкости BMIMBF₄ [47]. Morita et al. опубликовали результаты исследования ионных жидкостей для Mg²⁺-электролитов [48].

Полимерные и гелевые электролиты на основе Mg-трифлата или Mg-перхлората [3,49] представляют интерес при использовании в МИБ в форме тонких мембран с одновременным выполнением функции сепаратора.

В повышении электродной разрядной емкости в магниевом электролите существенную роль играет вода [50]. В бесхлоридном сухом (15 млн⁻¹) электролите (MgTFSI)₂, диглим с углеродным противэлектродом продемонстриро-

вана интеркаляция ионов магния в оксид V₂O₅ с низкой емкостью. Напротив, в электролите с большим содержанием воды (2600 млн⁻¹) получена высокая разрядная емкость, и она объясняется соучастием в интеркаляции протонов. Но этот электролит не дает возможности обратимо осадить/растворить Mg. В развитии МИА системы, в которых высоковольтные оксидные катоды могут обратимо интеркалировать магний и в то же время может обратимо осажаться/растворяться магний на магниевом аноде, являются редкими.

Для практического рассмотрения растворители такие, как глимы: тетраэтиленгликоль-диметиловый эфир (CH₃O(C₂H₄O)_nCH₃, n=1–4) с повышенной температурой кипения и пониженным давлением испарения, предпочтительны для замены летучего ТГФ [51].

В одном из последних обзоров по магниевым электролитам [52] внимание сосредоточено на сравнительно новых системах и перспективах их использования в МИА. Целью обзора является составление карты электролитов, по которой можно выбрать необходимый электролит для определенного катода из группы материалов (высоковольтных оксидов – V₂O₅ и MnO₂, средневольтного класса – типа Швереле-фаз и высокоэнергоемкой серы).

Теоретическая емкость системы Mg/S составляет 957 мА·ч·г⁻¹, что в 4 раза больше таковой коммерческих ЛИА (LiCoO₂/графит). Низкая цена системы делает ее кандидатом для следующей генерации аккумуляторов. Вторым интересным аспектом Mg/S состоит в том, что восстановление серы происходит в соответствии с реакцией конверсии с образованием сульфидов и в системе нет медленной межслоевой диффузии ионов магния. Однако электрофильная сера спонтанно реагирует со многими магниевыми электролитами.

Основные достижения в развитии магниевых электролитов можно суммировать кратко следующим образом. Оптимизированный электролит APC (раствор 0,25 моль·л⁻¹ [Mg₂Cl₃]+[AlPh₂Cl₂] в ТГФ) анодно стабилен до 3,2 В и обладает проводимостью 2 мСм·см⁻¹. Но недостаток этого электролита в том, что в нем может корродировать токовый коллектор и возможно взаимодействие с электрофильными катодами (серой). Электролит Mg(TFSI)₂- (глим или ДМЭ) с добавкой MgCl₂ стабилен до 3,1 В с КЭ 98%. Электролит МАСС (магний-алюминий-органо-хлоридный комплекс) стабилен до 3,4 В в контакте с магнием, платиной и стеклоуглеродом. Введением бор-гидридного магниевых электролита без хлор-иона можно решить проблему коррозии токового коллектора. Стабильность бор-гидридного электролита повышена до 4 В. Указан-

ные и другие электролиты пригодны для низко- и средневольтовых катодных материалов, но не перспективны для высоковольтных. В будущем рекомендовано изучать и улучшать совместимость высоковольтных катодов с органоматериалами, МАСС-электролитами и синтезировать для них более перспективные новые электролиты.

Катодные материалы

Эффективно работающий катодный материал для МИА должен обратимо включать в структуру ионы магния Mg^{2+} . Потенциальная возможность интеркалировать ионы магния для ряда материалов установлена Грегори в растворе $Mg(ClO_4)_2$, ТГФ химическим восстановлением их дибутилмагнием. Представлена способность ряда соединений интеркалировать ионы магния [22]. В обзоре [52] приведен перечень соединений, апробированных на пригодность в МИА с различной степенью успеха: Шевреле-фазы, сера, MoS_2 , TiS_2 , $TiSe_2$, V_2O_5 , Mg_xWS_2 , VS_2 , ZrS_2 , CuS , $CuFeS_2$, Cu_9S_8 , Cu_2S , NiS , NiS_xSe_y , NbS_2 , CoS , TiO_2 , MoO_3 , RuO_2 , WO_3 , Co_3O_4 , полианионные соединения: $MgCo_2O_4$, $Mg_{0,5}FePO_4$, $MgFePO_4F$, $V_2(PO_4)_3$, $MgVPO_4$, $Ti_2(PO_4)_3$, $MgCoSiO_4$, $MgMnSiO_4$, $MgVPO_4$ и др.

Прямое сравнение литературных данных трудно провести из-за широкого ряда экспериментальных условий – разные электролиты, разные физические и структурные формы материалов, различия в способах приготовления, различные связующие материалы и проводящие добавки, различные электрохимические параметры испытаний. Однако, есть некоторые общие наблюдаемые особенности.

Сравнительно низкая емкость и низкое разрядное напряжение, падение емкости в первые циклы отмечены как типичные явления в редокс-реакции интеркаляционных материалов с магнием. Факторы, ответственные за эти характеристики, – медленная диффузия Mg^{2+} , которая увеличивает поляризацию электрода, и соинтеркаляция молекул растворителя, которая экранирует заряд на Mg^{2+} и вызывает структурную неустойчивость интеркалятов. Параллельно с этим происходит пассивация магниевого анода из-за образования непроводящей для Mg^{2+} пленки во многих электролитах. Плохая электронная проводимость ряда катодных материалов – еще одна особенность, снижающая их электрохимическое преобразование. Наноструктурирование катодных материалов улучшает их преобразование, но ценой потери объемной емкости.

Широко и разносторонне исследованные Шевреле-фазы $Mg_xMo_6S_8$ проявили себя как эффективный катодный материал в МИА. Это соединения молибдена, содержащие октаэдрические кластеры Mo_6 внутри кубических халь-

когенидов (S_8 , Se_8 и др.). В устройстве кубов кристаллической структуры Шевреле фаз имеют пространственные позиции, в которых могут перемещаться гостевые ионы магния Mg^{2+} . МИА на основе Шевреле-фаз владеют емкостью около $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на протяжении до 3000 циклов, обеспечивая напряжение 1,1 В.

Исследованные сульфидные соединения относятся в основном к средневольтовым электродным материалам, которые показывают в МИА способность к обратимому преобразованию в среднем при напряжении 1,1–1,5 В и находятся на стадии разработки. Электроактивная форма нанополосок MoS_2 в магниеом электролите обладает 5-кратной плотностью энергии по сравнению с таковой кристаллического MoS_2 [53]. Для увеличения подвижности ионов магния на два порядка в MoS_2 использовали полиэфир для расширения межслоевого пространства.

Ряд полианионных соединений магния обладает высокой емкостью и энергией, но характеризуются медленной кинетикой в магниеых электролитах. Так, установлена высокая емкость бората $MgVBO_4$ ($360 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [54]. Магниеые силикаты переходных металлов (железа [55] и кобальта [56]) представляют значительный интерес для магниеого аккумулятора. Также интерес представляет ряд соединений, включающих фторированный графит [57], фуллерен [58], редокс-активные органические соединения [59, 60].

Наиболее перспективными оксидными соединениями в роли кандидатов для МИА являются оксиды MnO_2 и V_2O_5 . Результаты исследований MnO_2 диоксида изложены в данном обзоре более подробно.

MnO_2 в редокс-реакции с магнием

Экологически безопасный, обильно распространенный в природе диоксид марганца обладает высокой емкостью ($308 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в процессе восстановления Mn^{4+} до Mn^{3+} с образованием $Mg_{0,5}MnO_{2,0}$) и напряжением $\sim 2,9 \text{ В}$ [61,62]. Это позволяет считать его одним из более перспективных высоковольтных материалов для положительных электродов МИА. За последние 5–6 лет изучен ряд марганец-оксидных структурных полиморфов для МИА, которые классифицируют в соответствии с их диффузионными каналами [61–71]. Они включают 1D туннельные структуры, 2D слоистые материалы и 3D шпинели. Туннельные структуры в свою очередь классифицируют в зависимости от размеров. Пирролюзит (β - MnO_2), голландит (α - MnO_2) и тодорокит состоят из цепей, в которых октаэдры сопряжены, образуя квадратные каналы 1×1 , 2×2 и 3×3 соответственно [63]. Kumagai et al. нашли незначительную интеркаляцию в

MnO₂-голландите, но получили значение начальной разрядной емкости 85 мА·ч·г⁻¹ для гидротермально приготовленного тодорокита, когда был использован электролит Mg(ClO₄)₂/ПК. Поли-морфная фаза пиролюзит с узкими туннельными каналами показала преобразование, соизмеримое с таковым других полиморфов [64]. Zhang et al. [65] изучали коммерческий нанометровый α-MnO₂ (~20 нм) в паре с магниевым анодом, используя Mg-гексаметилдисилан (ГМДС) как электролит. Начальная емкость, равная ~280 мА·ч·г⁻¹, быстро падает при циклировании. Получены свидетельства частичного коллапса туннельной структуры, как результат растворения Mn в электролите и эффекта Яна-Теллера. Rasul et al. [66] приготовили композит α-MnO₂/ацетиленовая сажа гидротермально, который показал более высокую емкость, чем исходный α-MnO₂, полученный по методу золь-гелеобразования (210 и 85 мА·ч·г⁻¹, соответственно) [67]. Слоистый бирнессит (δ-MnO₂) показал хуже преобразование по сравнению с голландитом. Максимальная начальная емкость Mg-ионно-обменного композита бирнессит-ацетиленовая сажа была 109 мА·ч·г⁻¹. Однако во всех указанных случаях емкость снижалась ниже 60 мА·ч·г⁻¹ после 20 циклов. Быстрое падение отнесено к выщелачиванию Mn из активного материала в электролит.

Октаэдрические молекулярные сита (ОМС-5) – еще один полиморф MnO₂, который был исследован [68]. Он располагает каналами 4×2 в туннельной структуре. Сравнивали чистый MnO₂ и композит с ацетиленовой сажой, приготовленный из бирнессита гидротермально. Углеродная добавка улучшала емкость, и начальная емкость достигала ~204 мА·ч·г⁻¹. Но в течение 10 циклов она снижалась до ~50 мА·ч·г⁻¹. Профиль напряжения в гальваностатических испытаниях был наклонным, в противоположность таковому с наличием плато, которое характерно для интеркаляционных процессов в кристаллических материалах. В различных исследованиях наклонный профиль относят предположительно к псевдоемкостному поведению, образованию твердого раствора или конверсионным реакциям. Для подтверждения механизма конверсии как первичного переноса заряда в K⁺-стабилизированном α-MnO₂ использовали в комбинации методы электронной микроскопии и спектроскопии [69]. Изображения в трансмиссионном электронном микроскопе показали прогрессивное формирование аморфного слоя на кристаллических наностержнях, как оболочки вокруг частицы MnO₂. Установлено, что слой состоит из смеси MnO и MgO. Хотя результаты импедансной спектроскопии показывают увеличение сопротивления переноса заряда через

аморфный поверхностный слой на MnO₂ при циклировании [70], его вклад из-за малой толщины (порядка 1 нм [69,70]) незначительный по сравнению с вкладом растворения Mn и разложения электролита, катализируемого активным материалом.

По данным [71], положительный эффект на кулоновское преобразование слоистого MnO₂ оказывает включенная кристаллизационная вода. Слоистый оксид был приготовлен из шпинели гальваностатическим циклированием в растворе 1 моль·л⁻¹ MgSO₄. Этот активационный процесс увеличивает емкость до 170 мА·ч·г⁻¹ в ходе 50 циклов. Межслоевая вода стабилизирует структуру матрицы-хозяина, тогда как удаление воды при нагреве (300°C) трансформирует структуру обратно в шпинель с ухудшенным электрохимическим преобразованием. ТГА-анализ показывает включение Mg²⁺ с 3 молекулами воды. Тогда, как содержание воды в Mg(ClO₄)₂/АН-электролите изменяли от 0 до 10 моль·л⁻¹, емкость возрастала от 56,8 до 227,6 мА·ч·г⁻¹ при плотности тока 100 А·г⁻¹. В предельном случае, когда Mg(ClO₄)₂ растворен в чистой воде, достигнута максимальная емкость 231,1 мА·ч·г⁻¹ и высокое напряжение 2,8 В, а также высокая скоростная способность и стабильность циклирования. При скорости 2 А·г⁻¹ достигается более 50% начальной емкости. Даже при этой скорости получена емкость 88,6 мА·ч·г⁻¹ после 10000 циклов с КЭ 99,98%. Но водные электролиты не могут быть использованы с Mg анодом и в водной среде требуется защитная мембрана или водо-совместимый анод. Тем не менее, эти результаты показывают как гидратированный Mg²⁺ может привести к превосходному преобразованию MnO₂.

Оксид (λ-MnO₂)-шпинель привлекает в последнее время внимание исследователей в связи с удовлетворительным электрохимическим преобразованием в ЛИА [72]. Kurihara et al. [73] приготовили шпинель MgMn₂O₄ из порошков MgO и Mn₂O₃, используя микроволновый синтез, аналогичный [74]. Емкость возрастала до ~90 мА·ч·г⁻¹ с повышением микроволновой мощности до 500 Вт и оставалась равной ~60 мА·ч·г⁻¹ после девяти циклов. Kim et al. [75] приготовили нанометровую шпинель MgMn₂O₄ по методу Печини. После кислотного выщелачивания длительностью 5 ч смесь содержала 75% λ-MnO₂ и 25% α-MnO₂, а при длительности 36 ч ~75% α-MnO₂ и ~25% β-MnO₂. При испытании в трех-электродной ячейке с Ag/Ag⁺-электродом сравнения и платиновым противэлектродом в электролите Mg(ClO₄)₂/АН начальная емкость была ~330 мА·ч·г⁻¹ для смеси, богатой шпинелью, и ~210 мА·ч·г⁻¹ для смеси, богатой голландитом. Однако плохая циклирующая стабильность была

в обоих случаях (обратимость <60% после 5 циклов). Импедансные измерения указали на разложение АН как на часть проблемы падения эффективности циклирования. Улучшенную циклируемость наблюдали, когда тетраметилсилан был использован как растворитель, хотя увеличенная вязкость электролита привела к более низкой средней емкости $\sim 76,3 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Тогда, как большинство испытаний MnO_2 проведено в водной среде, подобные рентгеновские дифрактограммы наблюдались для разряженных катодов в неводных растворителях диглиме или ПК. Но получена более низкая емкость и наблюдался более значительный гистерезис напряжения заряда/разряда. Okamoto et al. [76] использовали комбинацию электрохимического, структурного, ab initio анализов для изучения нескольких шпинелей (MgCo_2O_4 , MgMn_2O_4 , MgFe_2O_4 , MgCrO_2 и Co_3O_4) и предположили жизнеспособность шпинели MgMn_2O_4 при (150°C) как катодного материала в МИА с ионной жидкостью Cs-бис-трифторметансульфонил-амид (TFSA). Равновесные потенциалы для редокс-пар $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ соответствуют 3,4 и 2,3 В. Электрохимическая емкость 150–200 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ограничивалась окном электрохимической стабильности электролита и напряженностью кристаллической решетки из-за несовместимости MnO и MgO в rock-солевой структуре.

Ling, Mizuno [77] изучали шпинель AMn_2O_4 как хозяина для гостя-иона $\text{A}=(\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg})$, исходя из теории первого принципа. В частности, в Mg-анализируемой шпинели CaFe_2O_4 в ряду разрядного напряжения 2,84–1,68 В, когда происходит включение ионов магния, материал рассматривают как пригодный для положительных электродов МИА.

Исследователи группы Mizuno на основе экспериментов и теоретических вычислений предполагают, что в MnO_2 осуществляется более вероятно конверсионный механизм, чем механизм интеркаляционного включения [78]. Установлено, что аморфный слой или оболочка из $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O}$ формируется на поверхности MnO_2 в первом разряде, тогда как ядро остается таким, как исходный MnO_2 . Природа аморфного слоя определяется конверсионной реакцией MnO_2 на его поверхности при разряде. Вычисления показывают предпочтительность конверсионного механизма в связи с высокой термодинамической стабильностью MgO . Предполагается, что образование аморфного слоя может быть одной из возможных причин плохой циклируемости MnO_2 связанной с растворением Mn и окислением магниевого электролита.

Понимание механизма преобразования магниеых аккумуляторов является особо важ-

ным для их реализации. Синтезирован наноструктурированный полиморф MnO_2 (слоистая бирнессит-фаза) на проводящих углеродных тканях и проведено сравнение его электрохимических и структурных свойств при циклировании в положительном электроде МИА с водным и неводным электролитами [79]. Предполагается, что в неводном электролите осуществляется конверсионный механизм с образованием MnOON , MnO , и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при разряде. В водном электролите происходит интеркаляция Mg^{2+} , сопровождаемая выбросом межслоевой воды и трансформацией полиморфа в шпинель-подобную фазу. Обе системы квазиобратимы. Отмечена важная роль энергии десольватации Mg^{2+} в неводной системе.

MnO_2 исследовали в полимерных электролитах [80,81]. Несмотря на начальную высокую емкость 270 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при циклировании ее стабильность не достигалась из-за пассивации магниевого анода и кинетических ограничений в диоксиде MnO_2 .

Отсутствие для МИА подходящего высокоэнергетического катодного материала определяется медленной твердофазной диффузией высокополяризованных Mg^{2+} -ионов в большинстве интеркаляционных матриц. Медленная диффузионная кинетика объясняется обычно усиленным электростатическим эффектом дивалентных ионов магния, но не исключается способность хозяина-матрицы делокализовать электроны и изменять валентное состояние [82].

Гибридный магниеый аккумулятор

Для реализации МИА предложена стратегия гибридного аккумулятора. Гибридный магний-литий-ионный аккумулятор (МЛИА), который комбинирует стабильный магниеый анод и быстрый литиеый интеркаляционный катод, имеет преимущества в терминах безопасности и стабильности [83,84]. Поскольку термодинамический потенциал $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ выше на 0,67 В, чем таковой Li^+/Li^0 , обратимое осаждение/растворение магния происходит в анодном процессе раньше, чем лития. В катодном процессе Li^+ -ионная интеркаляция доминирует над более медленной магниеовой.

Представлен гибридный МЛИА, в котором неводный электролит на основе реактива Гриньяра (1 М PhMgBr ; 0,1 М LiBr ; ТГФ) использовали со стороны отрицательного электрода и водный электролит (0,5 М Li_2SO_4) – со стороны положительного электрода (LiFePO_4) [85]. Пленка LISICON толщиной 100 мкм с проводимостью $10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$, Ohara Inc., Japan) использована как сепаратор. Медная фольга (0,25 см^2) с осажденным магнием служила как отрицательный электрод. Среднее разрядное напряжение гибридного ак-

кумулятора – 2,1 В. Авторы считают, что эта система перспективна для развития перезаряжаемых МИА. Препятствием для практического использования гибридного аккумулятора является высокая стоимость пленки LISICON и высокая поляризация, для снижения которой требуется более проводящая пленка-сепаратор.

Гибридный МЛИА с магниевым анодом и литиевым интеркаляционным материалом TiS_2 показывает превосходную циклирующую стабильность и осаждение магния без образования дендритов при плотности тока $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Гибридный источник не показывает падения емкости в течение 100 циклов с КЭ 99,9%, тогда как с литиевым анодом остается 30% начальной емкости с КЭ ниже 90% [86]. После циклирования МЛИА на магнии не обнаружены дендриты, тогда как в литиевом аналоге дендриты проникли в сепаратор.

Mg-электрод сопротивляется образованию дендритов, что обеспечивается плоским гексагональным ростом осадка в процессе электроосаждения и нуклеофильной природой магниевого электролита, освобождающей поверхность металл/электролит от пассивной пленки [87,88].

Mo_6S_8 [89, 90], литиевые металло-фосфаты [91,92] исследованы также как катодные материалы в гибридных МЛИА. Работы были сфокусированы либо на выборе катода, либо оптимизации электролита со сравнительно низкой емкостью $0,1\text{--}0,6 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{cm}^{-2}$. Удалось повысить стабильность высокоэнергоемкого МЛИА и добиться осаждения магния при плотности тока ($2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Гибридный Li^+/Mg^{2+} -электролит приготовлен при добавлении $0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ($LiCl$, 99,9%, Alfa-Aesar Co., Ward Hill, MA) в APC-электролит. Для гибридных систем с высокой емкостью ($1,9 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{cm}^{-2}$) добавляли $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $LiCl$ в APC-электролит. $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $LiClO_4$ в смеси этиленкарбоната (ЭК) с диэтилкарбонатом (ДЭК) (1:1 объем) использовали как Li^+ -ионный электролит. Стандартный APC-электролит использовали с его способностью к обратимому осаждению Mg со 100% КЭ и окном окислительной стабильности до 2,3 В относительно Mg^{2+}/Mg^0 на нержавеющей стали. $LiCl$ добавляли в APC электролит, поскольку анион Cl^- предотвращает образование пассивной пленки на магнии.

Электрод TiS_2 демонстрирует удельную емкость $220 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в литиевом электролите, в Mg-ионной интеркаляции в связи с медленной кинетикой ионов Mg^{2+} в TiS_2 [93] она составляет менее, чем $20 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в APC-электролите. Емкость можно поднять до $220 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в Li^+/Mg^{2+} -гибридном электролите при скорости $0,1 \text{ C}$ и среднем разрядном напряжении 1,4 В. Удельная энергия $308 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ является одной

из самых высоких из представленных для МЛИА. Удельная емкость снижается до $195 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при 1 C , $125 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при 10 C и $50 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при 20 C . Гибридные МЛИА циклировали при 1 C на протяжении 2000 циклов с потерей емкости менее 5%. Средняя КЭ была $99,6\pm 0,2\%$. Когда две ячейки с литиевой системой и гибридной с электродной массой $7 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ циклировали при скорости ($0,2 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$), они показывали подобие в емкости. Однако при скорости $2 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$ наблюдалась существенная разница. Для Li/TiS_2 системы емкость снижалась от $1,3$ до $0,4 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^{-2}$ в течение 100 циклов с КЭ менее 90%. Это совпадает с ограничениями в ЛИА за счет дендритообразования на литии при скорости заряжения ($1\text{--}2 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$). Гибридная ячейка не теряла емкость на протяжении 100 циклов и сохраняла 80% стартовой емкости на 300-ом цикле. Дендритообразование в МЛИА не наблюдалось в изображениях, полученных в электронном микроскопе после 300 циклов.

Положительный эффект оксида магния в литиевых химических источниках тока и гелевом магниевом электролите

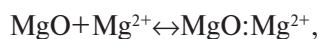
В отличие от отрицательного влияния пленки MgO на поверхности MnO_2 , блокирующей транспорт ионов магния в магниевом источнике тока, в литиевом химическом источнике тока (ХИТ) тонкослойный хорошо проницаемый для ионов лития оксид MgO улучшает преобразование положительного и отрицательного электродов.

Продемонстрирован эффект покрытия электродного материала $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$ оксидом MgO или ZnO в литиевом аккумуляторе [94]. MgO -покрытие служит как буфер, облегчающий транспорт ионов лития к активному электродному материалу. Модифицированная поверхность частицы активного материала помогает ингибировать переход ионов Mn и Ni в раствор при повышенной температуре и тем самым улучшать стабильность $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$. Оксид MgO более эффективный модификатор, чем оксид ZnO . Покрытый MgO -оксидом катод демонстрирует лучшую электрохимическую стабильность в редокс-реакции с Li^+ , чем аналог без покрытия.

Композит, состоящий из многослойного графена (Gr) с MgO -покрытием в редокс-реакции с литием обеспечивает разрядную емкость $1052 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в первом цикле [95]. На 60-м цикле сохраняется более 83% емкости как результат псевдоемкости, соответствующей обратимой электрохимической адсорбции ионов лития в графен. Благодаря хорошей термической стабильности и эффективности циклирования MgO -G может быть альтернативой графиту как анодный материал в ЛИА.

В Si/MgO-композите, приготовленном в реакции восстановления диоксида SiO₂ порошком магния, главными компонентами являются Si и MgO. Оксид магния MgO, электрохимически не активный, действует в композите в реакции с литием как буферный слой, который демпфирует объемные изменения активного кремния, улучшая циклируемость и повышая емкость композита [96]. Разрядная емкость Si/MgO-композита в первом цикле достигает 1380 мА·ч·г⁻¹, обратимая – 1046 мА·ч·г⁻¹ с кулоновской эффективностью 76%.

Pandey et al. в гелевом электролите PVDF-HFP, пластифицированном раствором ЭК:ПК (1:1), Mg(ClO₄)₂, использовали добавку MgO. Проводимость электролита – 6 мСм·см⁻¹ и число переноса ионов магния – 0,39 [97]. Предполагают, что MgO взаимодействует с Mg²⁺ по реакции:



в результате которой на поверхности раздела матрица-гель формируется двойной электрический слой, изменяющий электрическое поле, ответственное за усиление подвижности Mg²⁺-ионов в МИА.

Заключение

Различия в электрохимическом поведении Mg²⁺ и Li⁺ воздействуют на основные составляющие МИА и ЛИА. Возможности магниевого электрода в МИА можно реализовать при подборе подходящего электролита и катодного материала. При использовании магневых электролитов-аналогов традиционных литиевых электролитов магний-анод становится неактивным из-за пассивной не проводящей ионы Mg²⁺ пленки, образованной в результате восстановления магниевого электролита. В отличие от этого, в ЛИА поверхностная защитная пленка проницаема для ионов лития. Поэтому важной задачей является разработка растворов с возможностью обратимого осаждения/растворения магния. В таком электролите материал положительного электрода должен обратимо включать ионы магния с высокой разрядной емкостью и повышенным напряжением.

Разработан ряд магневых электролитов, возможности которых в МИА определяются в значительной мере окном электрохимической стабильности. Получена высокая анодная стабильность магний-боргидридных электролитов и магний-алюминий-хлоридных органо-комплексов. Положительный эффект дает кристаллизация в магневом электролите *in situ*.

Показана возможность осуществления МИА с низковольтными и средневольтными материалами в положительном электроде с обес-

печением длительного стабильного циклирования (Mo₆S₈, TiS₂, WS₂, MoS₂, TiO₂ и др.). Однако разрядная емкость и напряжение указанных МИА ниже достигнутых значений в ЛИА. Таким образом, МИА на основе этих материалов не удовлетворяют требования, необходимые для замены ЛИА.

Достижения с высоковольтными материалами, в числе которых наиболее перспективными являются широко исследованные оксиды ванадия (V₂O₅) и марганца (MnO₂), менее успешны для реализации их в МИА. Показано, что многие исследованные электродные высоковольтные материалы пригодны для использования в положительных электродах в магневых электролитах, но не в паре с магниевым противоэлектродом. Их испытывали в паре с активированным углеродом, стеклоуглеродом, платиной или фторированным оксидом олова, совместимыми с магневыми электролитами. Однако в паре с магниевым противоэлектродом во многих магневых электролитах на магнии образуется поверхностная оксидная пленка, блокирующая транспорт ионов Mg²⁺. Выбор подходящего электролита для высоковольтных материалов в положительном электроде МИА остается проблематичным. Снижение разрядной емкости в МИА на основе оксидов ванадия и марганца происходит уже в первые 10–20 циклов. Наличие магниевого электролита с высоким окислительным потенциалом и высокой КЭ осаждения/растворения магния не гарантирует эффективное электрохимическое преобразование высоковольтных материалов в МИА. Растворение Mn в магневых электролитах является основной причиной падения емкости MnO₂.

Кроме того, несмотря на распространенность недорогих соединений магния в природе, стоимость коммерческих и лабораторно синтезированных магневых соединений, необходимых для перспективных магневых электролитов, на данном этапе развития МИА довольно высокая (стоимость соли Mg(TFSI)₂ приблизительно на 3 порядка выше таковой традиционного перхлората лития). Поэтому с экономической точки зрения замена литий-ионной технологии на магний-ионную не представляется целесообразной.

В дальнейшем необходима оптимизация высоковольтных материалов в магний-бор-гидридных и магний-алюминий-хлоридных органо-комплексных электролитах, а также новых перспективных электролитах в паре с магниевым противоэлектродом. Для использования магния в более дешевых магневых электролитах-аналогах традиционных литиевых электролитов необходимо искать пути модификации поверхности магния твердым электролитом, препят-

ствующим образованию непроводящего для ионов Mg^{2+} оксидного слоя. Следует развивать стратегию гибридных магний-литиевых электролитов; использовать наноструктурированные высоковольтные катодные материалы и развивать их исследования; шире использовать в исследованиях вместо магния его более дешевые сплавы.

Дальнейшая структурная модификация интеркаляционных катодов необходима путем допирования активного материала другими металлами или создания мульти-металло-композитов, углеродных композитов, смешивания различных катодных материалов по примеру модификации материалов для ЛИА. Фундаментальные исследования катодов и электролитов крайне необходимы так же, как исследования поверхностных процессов на магнии.

Конверсионные электродные материалы в МИА также страдают из-за проблемы необратимости конверсионных реакций, связанных с образованием непроводящих продуктов разряда.

Прогноз специалистов на реализацию коммерческих МИА остается оптимистичным, несмотря на необходимость решения ряда задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spotnitz R.* Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries // *J. of Power Sources.* – 2003. – Vol.113 – № 1. – P.72-80.
2. *Possible Solutions for the Battery Problem on the Boeing 787.* Режим доступа: http://batteryuniversity.com/learn/article/possible_solutions_for_the_battery_problem_on_the_boeing_787.
3. *The influence of the cations of salts on the electrochemical stability of a solid polymer electrolyte based on segmented poly(ether urethane)* / Jo, Nam-Ju, Kim Min-Kyung, Kang Sung-Won, Ryu Kwang-Sun // *Physica Scripta.* – 2010. – T139. Art. No. 014035.
4. *Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries* / Huie M.M., Bock D.C., Takeuchi E.S., Marschilok A.C., Takeuchi K.J. // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – Vol.287. – P.15-27.
5. *Muldoon John, Bucur Claudiu B., Gregory Thomas.* Quest for nonaqueous multivalent secondary batteries: magnesium and beyond // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol.114. – P.11683-11720. dx.doi.org/10.1021/cr500049y.
6. *Mohtadi R., Mizuno F.* Magnesium batteries: current state of the art, issues and future perspectives // *Beilstein J. Nanotech.* – 2014. – Vol.5. – P.1291-1311.
7. *The challenge of developing rechargeable magnesium batteries* / Shterenberg I., Salama M., Gofer Y., Levi E., Aurbach D. // *MRS Bull.* – 2014. – Vol.39. – P.453-460.
8. *Novak P., Imhof R., Haas O.* Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries – a competitive alternative to lithium? // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol.45. – P.351-367.
9. A review on the problems of the solid state ions diffusion in positive electrodes for rechargeable Mg batteries / Levi E., Levi M.D., Chasid O., Aurbach D. // *J. Electroceramics.* – 2009. – Vol. 22. – P.13-19.
10. *Levi E., Gofer Y., Aurbach D.* On the way to rechargeable Mg batteries: the challenge of new cathode materials // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P.860-868.
11. *Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery* / Muldoon J., Bucur C.B., Oliver A.G., Sugimoto J.T.I., Matsui M., Kim H.S., Allred G.D., Zajicek J., Kotani Y. // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol.5. – P.5941-5950.
12. *Mg rechargeable batteries: an on-going challenge* / Yoo H.D., Shterenberg I., Gofer Y., Gershinisky G., Pour Nir, Aurbach D. // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – Vol.6. – P.2265-2279.
13. *Rechargeable magnesium battery: current status and key challenges for the future* / Saha P., Datta M.K., Velikokhatnyi O.I., Manivannan A., Alman D., Kumta P.N. // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – Vol.66. – P.1-86.
14. *Recent advances in rechargeable magnesium battery technology: a review of the field's current status and prospects* / Park M.S., Kim J.G., Kim Y.J., Choi N.S., Kim J.S. // *Isr. J. Chem.* – 2015. – Vol.55. – P.570-585.
15. *Syvvertsen Alf Petter.* Alloys as anode materials in magnesium ion batteries. – Norwegian University of Science and Technology, 2012. – 80 p.
16. *A high energy-density tin anode for rechargeable magnesium-ion batteries* / Singh N., Arthur T.S., Ling C., Matsui M., Mizuno F. // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol.49. – P.149-151.
17. *Foot P.J.* Principles and prospects of high-energy magnesium-ion batteries // *Science Progress.* – 2015. – Vol.98. – № 3. – P.264-275.
18. *Highly reversible Mg insertion in nanostructured Bi for Mg ion batteries* / Shao Y., Gu M., Li X., Nie Z., Zuo P., Li G., Liu Xiao J., Cheng Y., Wang C. // *Nano Lett.* – 2013. – Vol.14. – № 1. – P.255-260.
19. *High surface area V₂O₅ aerogel intercalation electrodes* / Le D.B., Passerini S., Guo J., Ressler J., Owens B.B., Smyrl W.H. // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – Vol.143. – P.2099-2104.
20. *Kinetic and thermodynamic studies of Mg²⁺ and Li⁺ ion insertion into the Mo₆S₈ Chevrel phase* / Levi M.D., Lancry E., Gizbar H., Lu Z., Levi E., Gofer Y., Aurbach D. // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – Vol.151. – P.A1044-A1051.
21. *Tran T.T., Lamanna W.M., Obrovac M.N.* Evaluation of Mg[N(SO₂CF₃)₂]₂/acetonitrile electrolyte for use in Mg-ion cells // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – Vol.159. – P.A2005-A2009.
22. *Gregory T.D., Hoffman R.J., Winterton R.C.* Non-aqueous electrochemistry of magnesium // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol.137. – P.775-780.
23. *Structural analysis of electrolyte solutions comprising magnesium-aluminate chloro-organic complexes by raman spectroscopy* / Vestfried Y., Chusid O., Goffer Y., Aped P., Aurbach D. // *Organometallics.* – 2007. – Vol.26. – P.3130-3137.
24. *Soluble alkoxide magnesium salts for rechargeable*

- magnesium batteries. Liao Chen, Guo Bingkun, Jiang De-en / Custelcean Radu, Mahurin Shannon M., Sun Xiao-Guang, Dai Sheng // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol.2. – P.581-584.
25. *Prototype* systems for rechargeable magnesium batteries / Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. // *Nature*. – 2000. – Vol.407. – P.724-727.
26. *Electrolyte* solutions for rechargeable magnesium batteries based on organomagnesium chloroaluminate complexes / Aurbach D., Gizbar H., Schechter A., Chusid O., Gottlieb H.E., Gofer Y., Goldberg I. // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol.149. – P.A115-A121.
27. *Corrosion* of magnesium electrolytes: chlorides – the culprit / Muldoon J., Bucur C.B., Oliver A.G., Zajicek J., Allred G.D., Boggess W.C. // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – Vol.6. – P.482-487.
28. *Structure* and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode / Kim H.S., Arthur T.S., Allred G.D., Zajicek J., Newman J.G., Rodnyansky A.E., Oliver A.G., Boggess W.C., Muldoon J. // *Nat. Commun.* – 2011. – Vol.2. – P.427.
29. *Nelson Emily G.* Understanding magnesium-ion electrochemistry through modification of Lewis acid/base pairs: A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy (chemistry) in the University of Michigan. 2015. – 115 p.
30. *A magnesium* tetraphenylaluminate battery electrolyte exhibits a wide electrochemical potential window and reduces stainless steel corrosion / Nelson E.G., Brody S.I., Kampf J.W., Bartlett B.M. // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol.2. – P.18194-18198.
31. *High energy density* rechargeable magnesium battery using earth-abundant and non-toxic elements / Orikasa Yuki, Masesé Titus, Koyama Yukinori, Mori Takuya, Hattori Masashi, Yamamoto Kentaro, Okado Tetsuya, Huang Zhen-Dong, Minato Taketoshi, Tassel Cédric, Kim Jungeun, Kobayashi Yoji, Abe Takeshi, Kageyama Hiroshi, Uchimoto Yoshiharu // *Scientific Reports*. – 2005. – Vol.4. – P.5622.
32. *A facile* approach using $MgCl_2$ to formulate high performance Mg^{2+} electrolytes for rechargeable Mg batteries / Liu T., Shao Y., Li G., Gu M., Hu J., Xu S., Nie Z., Chen X., Wang C., Liu J. // *J. Mater. Chem. A* – 2014. – Vol.2 – P.3430-3438.
33. *Boron* Clusters as highly stable magnesium-battery electrolytes / Carter Tyler J., Mohtadi Rana, Arthur Timothy S., Mizuno Fuminori, Zhang Ruigang, Shirai Soichi, Kampf Jeff W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – Vol.53. – P.3173-3177.
34. *Boron-based* electrolyte solutions with wide electrochemical windows for rechargeable magnesium batteries / Guo Y.S., Zhang F., Yang J., Wang F.F., NuLi Y.N., Hirano S.I. // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol.5. – P.9100-9106.
35. *Recent progress* in magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$: Fundamentals and applications for energy storage / Zavorotynska O., El-Kharbachi A., Deledda S., Hauback B.C. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. – Vol.41. – P.14387-14403.
36. *High concentration* magnesium borohydride/tetraglyme electrolyte for rechargeable magnesium batteries / Tuerxun F., Abulizi Y., NuLi Y., Su S., Yang J., Wang J. // *J. Power Sources*. – 2015. – Vol.276. – P.255-261.
37. *Synergetic* role of Li during Mg electrodeposition/dissolution in borohydride diglyme electrolyte solution: voltammetric stripping behaviors on a Pt microelectrode indicative of Mg–Li alloying and facilitated dissolution / Chang J., Haasch R.T., Kim J., Spila T., Braun P.V., Gewirth A.A., Nuzzo R.G. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – Vol.7. – P.2494-2502.
38. *Magnesium* borohydride: from hydrogen storage to magnesium battery / Mohtadi R., Matsui M., Arthur T.S., Hwang S.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol.51. – P.9780-9783.
39. *A novel* rechargeable battery with a magnesium anode, a titanium dioxide cathode, and a magnesium borohydride/tetraglyme electrolyte / Su S., Huang Z., NuLi Y., Tuerxun F., Yang J., Wang J. // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol.51. – P.2641-2644.
40. *A scientific* study of current collectors for Mg batteries in $Mg(AlCl_2EtBu)_2/THF$ electrolyte / Lv D.P., Xu T., Saha P., Datta M.K., Gordin M.L., Manivannan A., Kumta P.N., Wang D.H. // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – Vol.160. – P.A351-A355.
41. *Electrochemical* stability of metal electrodes for reversible magnesium deposition/dissolution in tetrahydrofuran dissolving ethylmagnesium chloride / Yagi S., Tanaka A., Ichitsubo T., Matsubara E. // *ECS Electrochem. Lett.* – 2012. – Vol.1. – P.D11-D14.
42. *Electrochemically* stable cathode current collectors for rechargeable magnesium batteries / Cheng Y., Liu T., Shao Y., Engelhard M.H., Liu J., Li G. // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol.2. – № 8. – P.2473-2477.
43. *Wall C., Zhao-Karger Z., Fichtner M.* Corrosion resistance of current collector materials in bisamide based electrolyte for magnesium batteries // *ECS Electrochem. Lett.* – 2014. – Vol.4. – P.C8-C10.
44. *Electrochemical* stability of magnesium battery current collectors in a grignard reagent-based electrolyte / Yagi S., Tanaka A., Ichikawa Y., Ichitsubo T., Matsubara E. // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – Vol.160. – P.C83-C88.
45. *Sheha E.* Ion transport properties of magnesium bromide/dimethyl sulfoxide non-aqueous liquid electrolyte // *Journal of Advanced Research*. – 2016. – Vol.7. – P.29-36.
46. *Practical* stability limits of magnesium electrolytes / Lipson Albert L., Han Sang-Don, Pan Baofei, See Kimberly A., Gewirth Andrew A., Liao Chen, Vaughey John T., Ingram Brian J. // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol.163. – № 10. – P.A2253-A2257.
47. *NuLi Y., Yang J., Wu R.* Reversible deposition and dissolution of magnesium from BMIMBF₄ ionic liquid // *Electrochem. Commun.* – 2005. – Vol.7. – P.1105-1110.
48. *Binary* ionic liquid electrolytes containing organo-magnesium complex for rechargeable magnesium batteries / Kakibe T., Hishii J.-Y., Yoshimoto N., Egashira M., Morita M. // *J. Power Sources*. – 2012. – Vol.203. – P.195-200.
49. *Polyvinylidene* fluoride-based novel polymer electrolytes for magnesium-rechargeable batteries with $Mg(CF_3SO_3)_2$ / Aravindan V., Karthikaselvi G., Vickraman P., Naganandhini S.P. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – Vol.112. – P.3024-

3029.

50. *Is alpha-V₂O₅ a cathode material for Mg insertion batteries?* / Niya S., Hao Wang, Danielle L. Proffit, Albert L. Lipson, Baris Key, Miao Liu, Zhenxing Feng, Timothy T. Fister, Yang Ren, Cheng-Jun Sun, John T. Vaughey, Paul A. Fenter, Kristin A. Persson, Anthony K. Burrell // *J. Power Sources.* – 2016. – Vol.323. – P.44-50.

51. *Progress in nonaqueous magnesium electrochemistry* / Amir N., Vestfrid Y., Chusid O., Gofer Y., Aurbach D. // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol.174. – № 2. – P.1234-1240.

52. *Mapping the challenges of magnesium battery* / Song Jaehle, Sahadeo Emily, Noked Malachi, Lee Sang Bok // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – Vol.7. – P.1736-1749.

53. *Interlayer-Expanded molybdenum disulfide nanocomposites for electrochemical magnesium storage* / Liang Y., Yoo H.D., Li Y., Shuai J., Calderon H.A., Robels Hernandez F.C., Grawbow L.C., Yao Y. // *Nano Lett.* – 2015. – Vol.15. – № 3. – P.2194-2202.

54. *Bo S.H., Grey C.P., Khalifah P.G.* Defect-tolerant diffusion channels for M²⁺ ions in ribbon-type borates: structural insights into potential battery cathodes MgVBO₄ and Mg_xFe_{2-x}B₂O₅ // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol.27. – P.4630-4639.

55. *MgFeSiO₄ prepared via a molten salt method as a new cathode material for rechargeable magnesium batteries* / Li Y., NuLi Y.N., Yang J., Yiliner T., Wang J.L. // *Chinese Sci. Bull.* – 2011. – Vol.56. – P.386-390.

56. *Magnesium cobalt silicate materials for reversible magnesium ion storage* / Zheng Y., NuLi Y., Chen Q., Wang Y., Yang J., Wang J. // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol.66. – P.75- 81.

57. *Magnesium batteries: Towards a first use of graphite fluorides* / Giraudet J., Claves D., Guerin K., Dubois M., Houdayer A., Masin F., Hamwi A. // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol.173. – P.592-598.

58. *Zhang, R.G., Mizuno F., Ling C.* Fullerenes: non-transition metal clusters as rechargeable magnesium battery cathodes // *Chem. Commun.* – 2015. – Vol.51. – P.1108-1111.

59. *A new class of cathode materials for rechargeable magnesium batteries – organosulfur compounds based on sulfur-sulfur bonds* / NuLi Y., Guo Z., Liu H., Yang J. // *Electrochem. Commun.* – 2007. – Vol.9. – P.1913-1917.

60. *Mg²⁺ storage in organic positive-electrode active material based on 2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinone.* Sano H., Senoh H., Yao M., Sakaebe H., Kiyobayashi T. // *Chem. Lett.* – 2012. – Vol.41. – P.1594-1596.

61. *Direct observation of reversible magnesium ion intercalation into a spinel oxide host* / Kim C., Phillips P.J., Key B., Yi T., Nordlund D., Yu Y.S., Bayliss R.D., Han S.D., He M., Zhang Z., Burrell A.K., Klie R.F., Cabana J. // *Adv. Mater.* – 2015. – Vol.27. – P.3377-3384.

62. *Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations* / Liu Miao, Rong Ziqin, Malik Rahul, Pieremanuele Canepa, Anubhav Jain, Gerbrand Cederb, Kristin A. Persson // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – Vol.8. – P.964-974.

63. *Preparation of todorokite-type manganese-based oxide and its application as lithium and magnesium rechargeable battery*

cathode / Kumagai N., Komaba S., Sakai H., Kumagai N. // *J. Power Sources.* – 2001. – Vol.97-98. – P.515-517.

64. *Manganese dioxides as rechargeable magnesium battery cathode; synthetic approach to understand magnesiation process* / Zhang R., Arthur T.S., Ling C., Mizuno F. // *J. Power Sources.* – 2015. – Vol.282. – P.630-638.

65. *α-MnO₂ as a cathode material for rechargeable Mg batteries* / Zhang Ruigang, Yu Xiqian, Nam Kyung-Wan, Ling Chen, Arthur Timothy S., Song Wei, Knapp Angela M., Ehrlich Steven N., Yang Xiao-Qing, Matsui Masaki // *Electrochem. Commun.* – 2012. – Vol.23. – P.110-113.

66. *High capacity positive electrodes for secondary Mg-ion batteries* / Rasul S., Suzuki S., Yamaguchi S., Miyayama M. // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol.82. – P.243-249.

67. *Synthesis and electrochemical behavior of hollandite MnO₂/acetylene black composite cathode for secondary Mg-ion batteries* / Rasul S., Suzuki S., Yamaguchi S., Miyayama M. // *Solid State Ionics.* – 2012. – Vol.225. – P.542-546.

68. *Manganese oxide octahedral molecular sieves as insertion electrodes for rechargeable Mg batteries* / Rasul S., Suzuki S., Yamaguchi S., Miyayama M. // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol.110. – P.247-252.

69. *Understanding the electrochemical mechanism of K-αMnO₂ for magnesium battery cathodes* / Arthur Timothy S., Zhang Ruigang, Ling Chen, Glans Per-Anders, Fan Xudong, Guo Jinghua, Mizuno Fuminori // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol.6. – P.7004-7008.

70. *Understanding and overcoming the challenges posed by electrode/electrolyte interfaces in rechargeable magnesium batteries* / Mizuno Fuminori, Singh Nikhilendra, Arthur Timothy S., Fanson Paul T., Ramanathan Mayandi, Benmayza Aadil, Prakash Jai, Liu Yi-Sheng, Glans Per-Anders, Guo Jinghua // *Front Energy Res.* – 2014. – Vol.2. – P.1-11.

71. *Critical role of crystal water for a layered cathode material in sodium ion batteries.* Nam Kwan Woo, Kim Sangryun, Yang Eunjeong, Jung Yousung, Levi Elena, Aurbach Doron, Choi Jang Wook // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol.27. – P.3721-3725.

72. *Who will drive electric vehicles, olivine or spinel?* / Park Ok Kyung, Cho Yonghyun, Lee Sanghan, Yoo Ho-Chun, Song Hyun-Kon, Cho Jaephil // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol.4. – P.1621-1633.

73. *Kurihara H., Yajima T., Suzuki S.* Preparation of cathode active material for rechargeable magnesium battery by atmospheric pressure microwave discharge using carbon felt pieces // *Chem. Lett.* – 2008. – Vol.37. – P.376-377.

74. *Inamoto M., Kurihara H., Yajima T.* Vanadium pentoxide-based composite synthesized using microwave water plasma for cathode material in rechargeable magnesium batteries // *Materials.* – 2013. – Vol.6. – P.4514-4522.

75. *High-capacity nanostructured manganese dioxide cathode for rechargeable magnesium ion batteries* / Kim Ju-Sik, Chang Won-Seok, Kim Ryoung-Hee, Kim Dong-Young, Han Dong-Wook, Lee Kyu-Hyoung, Lee Seok-Soo, Doo Seok-Gwang // *J. Power Sources.* – 2014. – Vol.273. – P.210-215.

76. *Intercalation and Push-Out Process with Spinel-to-Rocksalt Transition on Mg Insertion into Spinel Oxides in Magnesium Batteries* / Okamoto S., Ichitsubo T., Kawaguchi T., Kumagai Y., Oba F., Yagi S., Shimokawa K., Goto N., Doi T.,

- Matsubara E. // *Advanced Science*. – 2015. – Vol.2. – № 1500072.
77. *Ling C., Minzino F.* Phase stability of post-spinel compound AMn_2O_4 (A=Li, Na, and Mg) and its application as a rechargeable battery cathode // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol.25. – P.3062-3071.
78. *How general is the conversion reaction in Mg battery cathode: A case study of the magnesiation of $\alpha\text{-MnO}_2$* / Ling, C., Zhang R., Arthur T.S., Mizuno F. // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol.27. – P.5799-5807.
79. *Investigation of the mechanism of Mg insertion in birnessite in nonaqueous and aqueous rechargeable Mg-ion batteries* / Sun Xiaoqi, Duffort Victor, Mehdi B. Layla, Browning Nigel D., Nazar Linda F. // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol.28. – № 2. – P.534-542.
80. *Sheha E., El-Mansy M.K.* A high voltage magnesium battery based on H_2SO_4 -doped $(\text{PVA})_{0.7}(\text{NaBr})_{0.3}$ solid polymer electrolyte // *J. Power Sources*. – 2008. – Vol.185. – P.1509-1513.
81. *Sheha E.* Ionic conductivity and dielectric properties of plasticized $\text{PVA}_{0.7}(\text{LiBr})_{0.3}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 2,7 M solid acid membrane and its performance in a magnesium battery // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol.180. – P.1575-1579.
82. *New insight on the unusually high ionic mobility in Chevrel phases* / Levi E., Gershinsky G., Aurbach D., Isnard O., Ceder G. // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol.21. – P.1390-1399.
83. *Improved electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries* / Gofer Y., Chusid O., Gizbar H., Viestfrid Y., Gottlieb H.E., Marks V., Aurbach D. // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2006. – Vol.9. – № 5. – P.A257-A260.
84. *Coordination chemistry in magnesium battery electrolytes: how ligands affect their performance* / Shao Y., Liu T., Li G., Gu M., Nie Z., Engelhard M., Xiao J., Lv D., Wang C., Zhang J.-G., Liu J. // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol.3. – P.3130.
85. *Hybrid system for rechargeable magnesium battery with high energy density* / Chang Zheng, Yang Yaqiong, Wang Xiaowei, Li Minxia, Fu Zhengwen, Wu Yuping, Holze Rudolf // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol.5. – № 11931.
86. *Hybrid $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ battery with long cycle life and high rate capability* / Gao, T., Han F., Zhu Y., Suo L., Luo C., Xu K., Wang C. // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – Vol.55. – P.1401507.
87. *Ling, C., Banerjee D., Matsui M.* Study of the electrochemical deposition of Mg in the atomic level: Why it prefers the nondendritic morphology // *Electrochim. Acta*. – 2012. – Vol.76. – P.270-274.
88. *Matsui M.* Study on electrochemically deposited Mg metal // *J. Power Sources*. – 2011. – Vol.196, № 16. – P.7048-7055.
89. *Improved electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries* / Gofer, Y., Chusid O., Gizbar H., Viestfrid Y., Gottlieb H.E., Marks V., Aurbach D. // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2006. – Vol.9. – № 5. – P.A257-A260.
90. *Controlling the intercalation chemistry to design high-performance Dual-salt hybrid rechargeable batteries* / Cho J.-H., Aykol M., Kim S., Ha J.-H., Wolverton C., Chung K.Y., Kim K.-B., Cho B.-W. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol.136. – № 46. – P.16116-16119.
91. *Concept of dual-salt polyvalent-metal storage battery* / Yagi S., Ichitsubo T., Shirai Y., Yanai S., Doi T., Murase K., Matsubara E.A. // *J. Mater. Chem. A*. – 2014. – Vol.2. – № 4. – P.1144-1149.
92. *Gofer, Y., Pour N., Aurbach D.* Electrolytic solutions for rechargeable magnesium batteries. In *lithium batteries*; John Wiley & Sons, Inc.: New Yorkio – 2013. – P.327-347.
93. *Progress in nonaqueous magnesium electrochemistry* / Amir N., Vestfrid Y., Chusid O., Gofer Y., Aurbach D. // *J. Power Sources*. – 2007. – Vol.174. – № 2. – P.1234-1240.
94. *The Effect of ZnO and MgO coatings by a sono-chemical method, on the stability of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as a cathode material for 5 V Li-ion batteries* / Sclar Hadar, Haik Ortal, Menachem Tali, Grinblat Judith, Leifer Nicole, Meitav Arie, Luski Shalom, Aurbach Doron // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – Vol.159. – № 3. – P.A228-A237.
95. *MgO-Decorated few-layered graphene as an anode for Li-ion batteries* / S. Petnikota, N.K. Rotte, Reddy M.V., V.V.S.S. Srikanth, Chowdari B.V.R. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – Vol.7. – P.2301-2309.
96. *Si/MgO composite anodes for Li-ion batteries* / Chen Jingbo, Zhao Haileia, He Jianchao, Wang Jing // *Rare Metals*. – Vol.30. – № 2. – P.166-169.
97. *Pandey G.P., Agrawal R.C., Hashmi S.A.* Performance studies on composite gel electrolytes for rechargeable magnesium battery application // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2011. – Vol.72. – P.1408-1413.

Поступила в редакцию 4.03.2017

MAGNESIUM BATTERIES AS ALTERNATIVE TO LITHIUM ONES

R.D. Apostolova

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

With the development of the technical progress the extensively claimed lithium ion batteries (LIB) lose their importance in power supply for portable electronic devices and autonomous vehicles because of insufficient power intensity, capacity, high costs and the absence of the guarantee safety. Magnesium-ion batteries (MIB) belong to promising alternatives to common accumulator systems. The literature data on the negative and positive electrodes, the electrolytes used in MIB and the whole battery behavior have been analyzed in this review. The problem of the synthesis of new magnesium electrolytes exists since the unfitness of magnesium electrolytes for MIB, these electrolytes might be analogues to usual lithium electrolytes. The electrolytes should be compatible with both magnesium and the materials of the positive electrodes. Ensuring a high coulomb efficiency of the magnesium deposition/dissolution processes is connected with the solution of the problem of oxide film formation on magnesium that is impermeable for Mg^{2+} ions. Searching for the material for positive electrode providing high energy MIB remains a problem. A number of the compounds investigated in magnesium electrolytes as electrode materials for MIB are shown in the review. One can judge the readiness of MIB to substitute LIB by achieved electrochemical characteristics of the investigated Mg-accumulator systems. The progress of MIB based on Chevrel phases (Mo_6S_8) is associated with long reversible cycling (2000–3000 cycles), low discharge capacity ($Q=100 \text{ mA h g}^{-1}$) and voltage ($E=1.1-1.2 \text{ V}$) which are, nevertheless, not adequate to those of commercial LIB ($Q=140 \text{ mA h g}^{-1}$, $E=3.7 \text{ V}$). Oxides with high degree of the oxidation, such as MnO_2 and V_2O_5 , seem to be the most promising; MnO_2 is

described in this review in detail. Their high start capacity (270–310 mA h g⁻¹) rapidly decreases in the course of the first 10–20 cycles. The choice of hybrid magnesium-lithium-ion battery attracts attention by the possibility to realize long stable cycling; but the cost of the required membrane is high and the technical complication of the system is a lack. A number of problems should be solved to provide MIB era, but the prognosis is optimistic.

Keywords: magnesium-ion battery; magnesium; electrolyte; oxide film; positive electrode; stable cycling.

REFERENCES

- Spotnitz R. Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 113, pp. 72–80.
- Electronic resource*. Possible solutions for the battery problem on the Boeing 787. Available at: http://batteryuniversity.com/learn/article/possible_solutions_for_the_battery_problem_on_the_boeing_787.
- Jo N.-J., Kim M.-K., Kang S.-W., Ryu K.-S. The influence of the cations of salts on the electrochemical stability of a solid polymer electrolyte based on segmented poly (ether urethane). *Physica Scripta*, 2010, vol. 139, no. 014035.
- Huie M.M., Bock D.C., Takeuchi E.S., Marschilok A.C., Takeuchi K.J. Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, vol. 287, pp. 15–27.
- Muldoon J., Bucur C.B., Gregory T. Quest for non-aqueous multivalent secondary batteries: Magnesium and beyond. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, pp. 11683–11720. Available at: <http://dx.doi.org/10.1021/cr5000049y>.
- Mohtadi R., Mizuno F. Magnesium batteries: current state of the art, issues and future perspectives. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, vol. 5, pp. 1291–311.
- Shterenberg I., Salama M., Gofer Y., Levi E., Aurbach D. The challenge of developing rechargeable magnesium batteries. *MRS Bulletin*, 2014, vol. 39, pp. 453–460.
- Novak P., Imhof R., Haas O. Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries – a competitive alternative to lithium? *Electrochimica Acta*, 1999, vol. 45, pp. 351–367.
- Levi E., Levi M.D., Chasid O., Aurbach D. A review on the problems of the solid state ions diffusion in positive electrodes for rechargeable Mg batterie. *Journal of Electroceramics*, 2009, vol. 22, pp. 13–19.
- Levi E., Gofer Y., Aurbach D. On the way to rechargeable Mg batteries: the challenge of new cathode materials. *Chemical Materials*, 2010, vol. 22, pp. 860–868.
- Muldoon J., Bucur C.B., Oliver A.G., Sugimoto J.T.I., Matsui M., Kim H.S., Allred G.D., Zajicek J., Kotani Y. Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery. *Energy Environmental Science*, 2012, vol. 5, pp. 5941–5950.
- Yoo H.D., Shterenberg I., Gofer Y., Gershinshy G., Pour N., Aurbach D. Mg rechargeable batteries: an on-going challenge. *Energy Environmental Science*, 2013, vol. 6, pp. 2265–2279.
- Saha P., Datta M.K., Velikokhatnyi O.I., Manivanan 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.
- Park M.S., Kim J.G., Kim Y.J., Choi N.S., Kim J.S. Recent advances in rechargeable magnesium battery technology: a review of the field's current status and prospects. *Israel Journal of Chemistry*, 2015, vol. 55, pp. 570–585.
- Syvertsen A.P., *Alloys as anode materials in magnesium ion batteries*. Norwegian University of Science and Technology Publishers, 2012. 80 p.
- Singh N., Arthur T.S., Ling C., Matsui M., Mizuno F. A high energy-density tin anode for rechargeable magnesium-ion batteries, *Chemical Communications*, 2013, vol. 49, pp. 149–151.
- Foot P.J. Principles and prospects of high-energy magnesium-ion batteries. *Science Progress*, 2015, vol. 98, pp. 264–275.
- Shao Y., Gu M., Li X., Nie Z., Zuo P., Li G., Liu T., Xiao J., Cheng Y., Wang C. Highly reversible Mg insertion in nanostructured Bi for Mg ion batteries. *Nano Letters*, 2013, vol. 14, pp. 255–260.
- Le D.B., Passerini S., Guo J., Ressler J., Owens B.B., Smyrl W.H. High surface area V₂O₅ aerogel intercalation electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, vol. 143, pp. 2099–2104.
- Levi M.D., Lancy E., Gizbar H., Lu Z., Levi E., Gofer Y., Aurbach D. Kinetic and thermodynamic studies of Mg²⁺ and Li⁺ ion insertion into the Mo₆S₈ Chevrel phase. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, vol. 151, pp. A1044–A1051.
- Tran T.T., Lamanna W.M., Obrovac M.N. Evaluation of Mg[N(SO₂CF₃)₂]₂/acetonitrile electrolyte for use in Mg-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, pp. A2005–A2009.
- Gregory T.D., Hoffman R.J., Winterton R.C. Non-aqueous electrochemistry of magnesium. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, vol. 137, pp. 775–780.
- Vestfried Y., Chusid O., Goffer Y., Aped P., Aurbach D. Structural analysis of electrolyte solutions comprising magnesium-aluminate chloro-organic complexes by raman spectroscopy. *Organometallics*, 2007, vol. 26, pp. 3130–3137.
- Liao C., Guo B., Jiang D., Custelcean R., Mahurin S.M., Sun X.-G., Dai S. Soluble alkoxide magnesium salts for rechargeable magnesium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 581–584.
- 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.
- Aurbach D., Gizbar H., Schechter A., Chusid O., Gottlieb H.E., Gofer Y., Goldberg I. Electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries based on organomagnesium chloroaluminate. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, vol. 149, pp. A115–A121.
- Muldoon J., Bucur C.B., Oliver A.G., Zajicek J., Allred G.D., Boggess W.C. Corrosion of magnesium electrolytes: chlorides – the culprit. *Energy Environmental Science*, 2013, vol. 6, pp. 482–487.
- Kim H.S., Arthur T.S., Allred G.D., Zajicek J., Newman J.G., Rodnyansky A.E., Oliver A.G., Boggess W.C., Muldoon J. Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode. *Nature Communications*, 2011, vol. 2, pp. 427–432.
- Nelson E.G., *Understanding magnesium-ion electrochemistry through modification of Lewis acid/base pairs*: thesis for the degree of Doctor of Philosophy (Chemistry), University of Michigan, 2015.
- Nelson E.G., Brody S.I., Kampf J.W., Bartlett B.M. A magnesium tetraphenylaluminate battery electrolyte exhibits a wide electrochemical potential window and reduces stainless steel corrosion. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 18194–18198.
- Orikasa Y., Masesé T., Koyama Y., Mori T., Hattori M., Yamamoto K., Okado T., Huang Z.-D., Minato T., Tassel C., Kim J., Kobayashi Y., Abe T., Kageyama H., Uchimoto Y. High energy density rechargeable magnesium battery using earth-abundant and non-toxic elements. *Scientific Reports*, 2005 vol. 4, p. 5622.
- Liu T., Shao Y., Li G., Gu M., Hu J., Xu S., Nie Z., Chen X., Wang C., Liu J. A facile approach using MgCl₂ to formulate high performance Mg²⁺ electrolytes for rechargeable Mg batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 3430–3438.
- Carter T.J., Mohtadi R., Arthur T.S., Mizuno F., Zhang R., Shirai S., Kampf J.W. Boron clusters as highly stable magnesium-battery electrolytes. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2014, vol. 53, pp. 3173–3177. Available at: <http://dx.doi.org/>

10.1002/anie.201310317.

34. Guo Y.S., Zhang F., Yang J., Wang F.F., NuLi Y.N., Hirano S.I. Boron-based electrolyte solutions with wide electrochemical windows for rechargeable magnesium batteries. *Energy Environmental Science*, 2012, vol. 5, pp. 9100-9106.

35. Zavorotynska O., El-Kharbachi A., Deledda S., Hauback B.C. Recent progress in magnesium borohydride $Mg(BH_4)_2$: fundamentals and applications for energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 14387-14403. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.015>.

36. Tuerxun F., Abulizi Y., NuLi Y., Su S., Yang J., Wang J. High concentration magnesium borohydride/tetraglyme electrolyte for rechargeable magnesium batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 276, pp. 255-261.

37. Chang J., Haasch R.T., Kim J., Spila T., Braun P.V., Gewirth A.A., Nuzzo R.G. Synergetic role of Li during Mg electrodeposition/dissolution in borohydride diglyme electrolyte solution: voltammetric stripping behaviors on a Pt microelectrode indicative of Mg-Li alloying and facilitated dissolution. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 2494-2502.

38. Mohtadi R., Matsui M., Arthur T.S., Hwang S.J. Magnesium borohydride: from hydrogen storage to magnesium battery. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2012, vol. 51, pp. 9780-9783.

39. Su S., Huang Z., Nuli Y., Tuerxun F., Yang J., Wang J. A novel rechargeable battery with a magnesium anode, a titanium dioxide cathode, and a magnesium borohydride/tetraglyme electrolyte. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, pp. 2641-2644.

40. Lv D., Xu T., Saha P., Datta M.K., Gordin M.L., Manivannan A., Kumta P.N., Wang D.H. A scientific study of current collectors for Mg batteries in $Mg(AlCl_3EtBu)_2/THF$ electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 160, pp. A351-A355.

41. Yagi S., Tanaka A., Ichitsubo T., Matsubara E. Electrochemical stability of metal electrodes for reversible magnesium deposition/dissolution in tetrahydrofuran dissolving ethyl magnesium chloride. *ECS Electrochemical Letters*, 2012, vol. 1, pp. D11-D14.

42. Cheng Y., Liu T., Shao Y., Engelhard M.H., Liu J., Li G. Electrochemically stable cathode current collectors for rechargeable magnesium batteries. *Journal of Material Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 2473-2477.

43. Wall C., Zhao-Karger Z., Fichtner M. Corrosion resistance of current collector materials in bisamide based electrolyte for magnesium batteries. *ECS Electrochemical Letters*, 2014, vol. 4, pp. C8-C10.

44. Yagi S., Tanaka A., Ichikawa Y., Ichitsubo T., Matsubara E. Electrochemical stability of magnesium battery current collectors in a grignard reagent-based electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, pp. C83-C88.

45. Sheha E. Ion transport properties of magnesium bromide/dimethyl sulfoxide non-aqueous liquid electrolyte. *Journal of Advanced Research*, 2016, vol. 7, pp. 29-36.

46. Lipson A.L., Han S.-D., Pan B., See K.A., Gewirth A.A., Liao C., Vaughey J.T., Ingram B.J. Practical stability limits of magnesium electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, pp. A2253-A2257.

47. NuLi Y., Yang J., Wu R. Reversible deposition and dissolution of magnesium from $BMIMBF_4$ ionic liquid. *Electrochemistry Communications*, 2005, vol. 7, pp. 1105-1110.

48. Kakibe T., Hishii J.-Y., Yoshimoto N., Egashira M., Morita M. Binary ionic liquid electrolytes containing organomagnesium complex for rechargeable magnesium batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 203, pp. 195-200.

49. Aravindan V., Karthikaselvi G., Vickraman P., Naganandhini S.P. Fluoride-based novel polymer electrolytes for magnesium-rechargeable batteries with $Mg(CF_3SO_3)_2$. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 112, pp. 3024-3029.

50. Niya S., Wang H., Proffitt D.L., Lipson A.L., Key B.,

Liu M., Feng Z., Fister T.T., Ren Y., Sun C.-J., Vaughey J.T., Fenter P.A., Persson K.A., Burrell A.K. Is $\alpha-V_2O_5$ a cathode material for Mg insertion batteries? *Journal of Power Sources*, 2016, vol. 323, pp. 44-50.

51. Amir N., Vestfrid Y., Chusid O., Gofer Y., Aurbach D. Progress in nonaqueous magnesium electrochemistry. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 174, no. 2, pp. 1234-1240.

52. Song J., Sahadeo E., Noked M., Lee S.B. Mapping the challenges of magnesium battery. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, vol. 7, pp. 1736-1749. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00384>.

53. Liang Y., Yoo H.D., Li Y., Shuai J., Calderon H.A., Robels Hernandez F.C., Grawbow L.C., Yao Y. Interlayer-expanded molybdenum disulfide nanocomposites for electrochemical magnesium storage. *Nano Letters*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 2194-2202.

54. Bo S.H., Grey C.P., Khalifah P.G. Defect-tolerant diffusion channels for M^{2+} ions in ribbon-type borates: structural insights into potential battery cathodes $MgVBO_4$ and $Mg_xFe_2-xB_2O_5$. *Chemical Materials*, 2015, vol. 27, pp. 4630-4639.

55. Li Y., NuLi Y.N., Yang J., Yilinuer T., Wang J.L. $MgFeSiO_4$ prepared via a molten salt method as a new cathode material for rechargeable magnesium batteries. *Chinese Scientific Bulletin*, 2011, vol. 56, pp. 386-390.

56. Zheng Y., NuLi Y., Chen Q., Wang Y., Yang J., Wang J. Magnesium cobalt silicate materials for reversible magnesium ion storage. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 66, pp. 75-81.

57. Giraudet J., Claves D., Guerin K., Dubois M., Houdayer A., Masin F., Hamwi A. Magnesium batteries: Towards a first use of graphite fluorides. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 173, pp. 592-598.

58. Zhang R.G., Mizuno F., Ling C. Fullerenes: non-transition metal clusters as rechargeable magnesium battery cathodes. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51, pp. 1108-1111.

59. NuLi Y., Guo Z., Liu H., Yang J. A new class of cathode materials for rechargeable magnesium batteries — organosulfur compounds based on sulfur-sulfur bonds. *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, pp. 1913-1917.

60. Sano H., Senoh H., Yao M., Sakaebe H., Kiyobayashi T. Mg^{2+} storage in organic positive-electrode active material based on 2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinone. *Chemical Letters*, 2012, vol. 41, pp. 1594-1596.

61. Kim C., Phillips P.J., Key B., Yi T., Nordlund D., Yu Y.S., Bayliss R.D., Han S.D., He M., Zhang Z., Burrell A.K., Klie R.F., Cabana J. Direct observation of reversible magnesium ion intercalation into a spinel oxide host. *Advanced Materials*, 2015, vol. 27, pp. 3377-3384.

62. Miao L., Ziqin R., Rahul M., Canepa P., Jain A., Ceder G., Persson K.A. Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations. *Energy Environmental Science*, 2014, vol. 8, pp. 964-974.

63. Kumagai N., Komaba S., Sakai H., Kumagai N. Preparation of todorokite-type manganese-based oxide and its application as lithium and magnesium rechargeable battery cathode. *Journal of Power Sources*, 2001, vol. 97-98, pp. 515-517.

64. Zhang R., Arthur T.S., Ling C., Mizuno F. Manganese dioxides as rechargeable magnesium battery cathode; synthetic approach to understand magnesiation process. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 282, pp. 630-638.

65. Zhang R., Yu X., Nam K.-W., Ling C., Arthur T.S., Song W., Knapp A.M., Ehrlich S.N., Yang X.-Q., Matsui M. $\alpha-MnO_2$ as a cathode material for rechargeable Mg batteries. *Electrochemistry Communications*, 2012, vol. 23, pp. 110-113.

66. Rasul S., Suzuki S., Yamaguchi S., Miyayama M. High capacity positive electrodes for secondary Mg-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 82, pp. 243-249.

67. Rasul S., Suzuki S., Yamaguchi S., Miyayama M. Synthesis and electrochemical behavior of hollandite MnO_2 /acetylene black composite cathode for secondary Mg-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, pp. 542-546.

68. Rasul S., Suzuki S., Yamaguchi S., Miyayama M.

- Manganese oxide octahedral molecular sieves as insertion electrodes for rechargeable Mg batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 110, pp. 247-252.
69. Arthur T.S., Zhang R., Ling C., Glans P.-A., Fan X., Guo J., Mizuno F. Understanding the electrochemical mechanism of K- α -MnO₂ for magnesium battery cathodes. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 7004-7008.
70. Mizuno F., Singh N., Arthur T.S., Fanson P.T., Ramanathan M., Benmayza A., Prakash J., Liu Y.-S., Glans P.-A., Guo J. Understanding and overcoming the challenges posed by electrode/electrolyte interfaces in rechargeable magnesium batteries. *Frontiers Energy Research*, 2014, vol. 2, pp. 1-11. Available at: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00046>.
71. Nam K.W., Kim S., Yang E., Jung Y., Levi E., Aurbach D., Choi J.W. Critical role of crystal water for a layered cathode material in sodium ion batteries. *Chemical Materials*, 2015, vol. 27, pp. 3721-3725.
72. Park O.K., Cho Y., Lee S., Yoo H.-C., Song H.-K., Cho J. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? *Energy Environment Science*, 2011, vol. 4, pp. 1621-1633.
73. Kurihara H., Yajima T., Suzuki S. Preparation of cathode active material for rechargeable magnesium battery by atmospheric pressure microwave discharge using carbon felt pieces. *Chemical Letters*, 2008, vol. 37, pp. 376-377.
74. Inamoto M., Kurihara H., Yajima T. Vanadium pentoxide-based composite synthesized using microwave water plasma for cathode material in rechargeable magnesium batteries. *Materials*, 2013, vol. 6, pp. 4514-4522. Available at: <https://doi.org/10.3390/ma6104514>.
75. Kim J.-S., Chang W.-S., Kim R.-H., Kim D.-Y., Han D.-W., Lee K.-H., Lee S.-S., Doo S.-G. High-capacity nanostructured manganese dioxide cathode for rechargeable magnesium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 273, pp. 210-215.
76. Okamoto S., Ichitsubo T., Kawaguchi T., Kumagai Y., Oba F., Yagi S., Shimokawa K., Goto N., Doi T., Matsubara E. Intercalation and push-out process with spinel-to-rocksalt transition on Mg insertion into spinel oxides in magnesium batteries. *Advanced Science*, 2015, vol. 2, no. 1500072. Available at: <https://doi.org/10.1002/advs.201500072>.
77. Ling C., Minzino F. Phase stability of post-spinel compound AMn₂O₄ (A=Li, Na, and Mg) and its application as a rechargeable battery cathode. *Chemical Materials*, 2013, vol. 25, pp. 3062-3071.
78. Ling C., Zhang R., Arthur T.S., Mizuno F. How general is the conversion reaction in Mg battery cathode: A case study of the magnesiation of alpha-MnO₂. *Chemical Materials*, 2015, vol. 27, pp. 5799-5807.
79. Sun X., Duffort V., Mehdi B.L., Browning N.D., Nazar L.F. Investigation of the mechanism of Mg insertion in birnessite in nonaqueous and aqueous rechargeable Mg-ion batteries. *Chemical Materials*, 2016, vol. 28, no. 2, pp. 534-542. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03983>.
80. Sheha E., El-Mansy M.K. A high voltage magnesium battery based on H₂SO₄-doped (PVA)_{0.7}(NaBr)_{0.3} solid polymer electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 185, pp. 1509-1513.
81. Sheha E. Ionic conductivity and dielectric properties of plasticized PVA_{0.7}(LiBr)_{0.3}(H₂SO₄) 2,7 M solid acid membrane and its performance in a magnesium battery. *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, pp. 1575-1579.
82. Levi E., Gershinshy G., Aurbach D., Isnard O., Ceder G. New insight on the unusually high ionic mobility in Chevrel phases. *Chemical Materials*, 2009, vol. 21, pp. 1390-1399.
83. Gofer Y., Chusid O., Gizbar H., Viestfrid Y., Gottlieb H.E., Marks V., Aurbach D. Improved electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, vol. 9, no. 5, pp. A257-A260.
84. Shao Y., Liu T., Li G., Gu M., Nie Z., Engelhard M., Xiao J., Lv D., Wang C., Zhang J.-G., Liu J. Coordination chemistry in magnesium battery electrolytes: how ligands affect their performance. *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, p. 3130.
85. Chang Z., Yang Y., Wang X., Li M., Fu Z., Wu Y., Holze R. Hybrid system for rechargeable magnesium battery with high energy density. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, no. 11931. Available at: <https://doi.org/10.1038/srep11931>.
86. Gao T., Han F., Zhu Y., Suo L., Luo C., Xu K., Wang C. Hybrid Mg²⁺/Li⁺ battery with long cycle life and high rate capability. *Advanced Energy Materials*, 2014, no. 1401507. Available at: <https://doi.org/10.1002/aenm.201401507>.
87. Ling C., Banerjee D., Matsui M. Study of the electrochemical deposition of Mg in the atomic level: why it prefers the nondendritic morphology. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 76, pp. 270-274.
88. Matsui M. Study on electrochemically deposited Mg metal. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 16, pp. 7048-7055.
89. Gofer Y., Chusid O., Gizbar H., Viestfrid Y., Gottlieb H.E., Marks V., Aurbach D. Improved electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, vol. 9, no. 5, pp. A257-A260.
90. Cho J.-H., Aykol M., Kim S., Ha J.-H., Wolverton C., Chung K.Y., Kim K.-B., Cho B.-W. Controlling the intercalation chemistry to design high-performance dual-salt hybrid rechargeable batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, vol. 136, no. 46, pp. 16116-16119.
91. Yagi S., Ichitsubo T., Shirai Y., Yanai S., Doi T., Murase K., Matsubara E.A. Concept of dual-salt polyvalent-metal storage battery. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 1144-1149.
92. Gofer Y., Pour N., Aurbach D., *Electrolytic solutions for rechargeable magnesium batteries*. In: Lithium batteries. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2013, pp. 327-347.
93. Amir N., Vestfrid Y., Chusid O., Gofer Y., Aurbach D. Progress in nonaqueous magnesium electrochemistry. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 174, no. 2, pp. 1234-1240.
94. Sclar H., Haik O., Menachem T., Grinblat J., Leifer N., Meitav A., Luski S., Aurbach D. The effect of ZnO and MgO coatings by a sono-chemical method, on the stability of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ as a cathode material for 5 V Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 3, pp. A228-A237.
95. Petnikota S., Rotte N.K., Reddy M.V., Srikanth V.V.S.S., Chowdari B.V.R. MgO-decorated few-layered graphene as an anode for Li-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 2301-2309.
96. Jingbo C., Haileia Z., Jianchao H., Jing W. Si/MgO composite anodes for Li-ion batteries. *Rare Metals*, vol. 30, no. 2, pp. 166-169. Available at: <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0218-4>.
97. Pandey G.P., Agrawal R.C., Hashmi S.A. Performance studies on composite gel electrolytes for rechargeable magnesium battery application. *Journal of Physical Chemistry*, 2011, vol. 72, pp. 1408-1413.