

УДК 544.643-621.357

*Р.Д. Апостолова***ОЦЕНКА СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИИ (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , NORIT), ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ДЛЯ АНОДОВ МАГНИЕВОЙ БАТАРЕИ**

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

В работе рассмотрен ряд вопросов, связанных с разработкой альтернативной магниевой батареи для замены Li-ионных батарей, которые не удовлетворяют требованиям ряда потребителей по стоимости, безопасности и емкости. Ранее разработан принцип создания Mg-батареи, в соответствии с которым необходимая емкость включения Mg (магнезирования) может достигаться за счет емкостных нефаарадеевских процессов и поверхностных реакций с участием растворителя. Такой подход был успешным в анодах для Mg-батареи, основанных на наноразмерных оксидах MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO . В данной работе синтезированы и апробированы оксиды Mn_2O_3 , Mn_3O_4 с частицами с размерами выше субмикронного уровня, которые экологически менее опасны, чем наноразмерные аналоги. Они использованы в композиции с углеродным наполнителем Norit в магниевом перхлоратном электролите, содержащем диметилформамид, с магниевым противоэлектродом. Стартовая емкость магнезирования (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit) достигает $160\text{--}200\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Ток обмена в системе композитный электрод/электролит равен $1,5\cdot 10^{-5}\text{ А}/\text{см}^2$. Сопротивление переноса заряда через границу электролит/Mg-электрод, связанное с поверхностными эффектами на магнии, достигает $30\text{ кОм}\cdot\text{см}^2$. Потенциальные возможности (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit)-электрода в паре с магнием в магниевом перхлоратном электролите, основанном на диметилформамиде, ограничены неэффективным преобразованием Mg-противоэлектрода.

Ключевые слова: Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mg-батарея, Norit, импеданс, разрядная емкость, магниевый перхлоратный электролит, диметилформамид.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-123-2-64-70

Введение

Для замены литий-ионной батареи предлагается более энергоемкая и дешевая, экологически менее опасная магниевая батарея (МБ) [1,2]. В последнее время наноразмерные оксиды марганца из ряда MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO в композиции с наноразмерными электропроводящими добавками привлекают внимание как перспективный анодный материал для Li-ионной и Mg-ионной батарей. Удельная емкость оксидов MnO_2 , Mn_3O_4 и MnO в Li-аккумуляторной системе достигает 840, 1165 и $1515\text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, соответственно, после 60 циклов при плотности тока $100\text{ мА}\cdot\text{г}^{-1}$ [3]. В системе с Mn_3O_4 -катодом и Mg-противоэлектродом в Mg-электролите с Al-фенильным комплексом (АРС) на основе эфирных растворителей тетрагидрофуран (ТГФ); 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ); диглим (G2) и тетраглим (G4) магнезирования (т.е. включение

Mg), может осуществляться не интеркаляционным путем. Показано, что емкость магнезирования в наноразмерном Mn_3O_4 обеспечивается в значительной мере поверхностными реакциями, которые контролируются растворителем электролита и емкостными нефаарадеевскими процессами [4–9]. Десольватированные магниевые комплексы на поверхности раздела электрод/электролит частично воздействуют на сопротивление переноса заряда при магнезировании Mn_3O_4 . Mg-катионы комплекса адсорбируются на поверхности электрода, внося емкостной вклад (не фаарадеевское заряджение) в его суммарную емкость. Координированные лиганды принимают участие в поверхностных реакциях. Поверхностные реакции, управляемые растворителем АРС-электролита, могут воздействовать на поверхностную активность электродного материала. Это приводит к большой

разнице в электрохимическом преобразовании Mn_3O_4 в APC-электролитах, основанных на ДМЭ и G4, молекулы которых отличаются длиной и структурой цепей. В электролите APC-G4 возможна конверсионная реакция магнезирования Mn_3O_4 с образованием аморфного слоя $(Mg^{2+}, Mn^{2+})O$, пассивирующего активную поверхность раздела электрод/электролит [4]. Запассивированная поверхность Mn_3O_4 в APC-G4 электролите может существенно тормозить магнезирование. Напротив, поверхностные реакции, включающие короткие цепи ДМЭ, ведут к низкому поверхностному сопротивлению. При этом обратимые поверхностные реакции облегчаются и вносят улучшение в разрядную емкость Mn_3O_4 , достигающую $1800 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Предполагается, что стратегия обеспечения емкости обратимыми поверхностными реакциями и емкостными не фарадеевскими процессами может быть перспективной для развития Mg-батареи с высокой емкостью и циклирующей стабильностью.

Mn_3O_4 -анод успешно использован в магниевом APC-электролите с низко-вольтовым Mo_6S_8 -катодом [4]. Окно электрохимической стабильности APC-электролита уже, чем необходимо для его использования с высоковольтными катодными материалами, перспективными для энергоемкой Mg-батареи – заменителя Li-батареи. Магниевый электролит с широким окном электрохимической стабильности необходим при использовании оксида Mn_3O_4 , совместимого также с высоко-вольтовыми катодами.

В данной статье представлены результаты изучения магнезирования синтезированного (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) материала в магниевом перхлоратом электролите, основанном на растворителе диметилформамид. Материал исследовали для использования в анодах Mg-ионной системы в композиции с углеродным наполнителем Norit, который способствовал значительному повышению разрядной скорости шпинели $LiMn_2O_4$ в прототипе Li-аккумулятора [10].

Для достижения высоких характеристик магнезирования Mn-оксидов, представленных в литературе, использовали наноразмерные экологически не безопасные оксиды Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . В данной работе с помощью импедансной спектроскопии исследована возможность магнезирования менее опасной синтезированной композиции (Mn_2O_3 , Mn_3O_4), размер частиц которой превышает субмикронный уровень.

Методика эксперимента

Mn-оксидный материал синтезирован термически в муфельной печи в атмосфере воздуха

путем разложения диоксида марганца MnO_2 (“ч.д.а.”, ГОСТ–4470–79) как предшественника. Диоксид MnO_2 предварительно активировали, нагревая при температуре 280°C в течение 2–3 ч. Навеску диоксида марганца 1,7 г нагревали в печи со скоростью $12^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ до температуры 900°C и выдерживали при этой температуре 5–6 ч. После этого тигель с оксидами охлаждали на массивной плите из нержавеющей стали. Рентгенофазовый анализ синтезированного продукта выполнен на дифрактометре ДРОН–2 в $Co K_\alpha$ -излучении в интервале $2\theta=10\text{--}90^\circ$.

Синтезированные оксиды апробировали в композиции с углеродным наполнителем Norit A SUPRA USP с удельной поверхностью $1900 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Были изготовлены электроды из активной массы ($3\text{--}12 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$), состоящей из ($Mn_2O_3+Mn_3O_4$) (80%), Norit A SUPRA USP 30 (10%), связующего PVDF 1015/1001, Solef (10%) в N,N-диметилацетамиде, нанесением на сетку из нержавеющей стали 18H12X9T ($1\times 1 \text{ см}$). Электроды сушили под вакуумом ($14\text{--}20 \text{ мм рт. ст.}$) при температуре $110\pm 3^\circ\text{C}$ (6–8 ч).

Mn-оксиды испытывались с магниевым противоэлектродом (Mg 96,96) толщиной $100\pm 15 \text{ мкм}$ и габаритами $1\times 1 \text{ см}$. Перед погружением в электролит электроды подвергались механической зачистке до блеска в атмосфере аргона.

Электрохимические исследования проведены в изолированной стеклянной ячейке с объемом электролита $0,6 \text{ см}^3$. Электролиты приготовлены на основе реактивов: 1) $Mg(ClO_4)_2$ (иодобром, высушен над молекулярными ситами 4 \AA), ДМФ (Sigma-Aldrich). Заряд-разрядные характеристики электродов регистрировали на испытательном стенде с программным обеспечением. Спектры электродного импеданса получены с использованием программ ZPlot, ZView (Version 2.1 b) в интервале частот $100 \text{ кГц--}10 \text{ мГц}$. Как показано на рис. 1, два исследуемых электрода (1) и (2) поляризовали с помощью двух

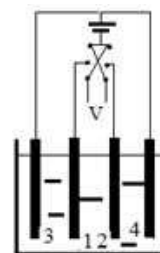


Рис. 1. Схема установки для определения импедансных спектров: 1, 2 – исследуемые электроды; 3, 4 – магниевые противоэлектроды; V – VoltaLab

магниевого противоиэлектрода (3) и (4). Импедансные спектры снимали в квазиравновесных условиях на радиометре VoltaLab PGZ 301. Для этого после поляризации электродов (1 и 2) их «закорачивали» перед измерениями для достижения эквипотенциальности.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с рентгеновской дифрактограммой (рис. 2) в составе синтезированного продукта идентифицированы диоксид γ - Mn_2O_3 (70%) и тритетраоксид Mn_3O_4 (30%). Тетрагональный Mn_3O_4 оксид присутствует в количестве 20%, кубический Mn_3O_4 – в количестве 10%. Размер кристаллитов γ - Mn_2O_3 составляет 79,9 нм. Цвет порошка – малиново-коричневый.

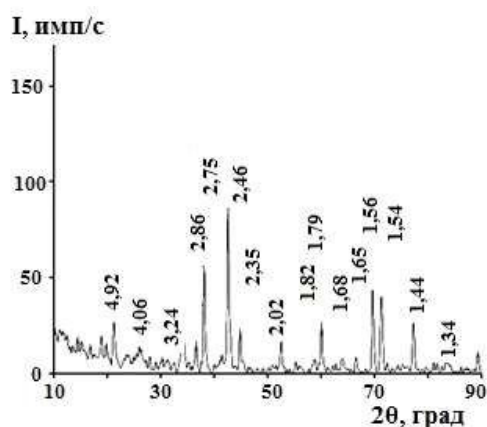


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма Mn-оксидов

Стартовая кривая магнетизирования композиции (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit) с магниевым противоиэлектродом имеет профиль, характерный для исследуемых при магнетизировании нанометровых марганцевых оксидов, представленных в литературных источниках, с наличием горизонтальных площадок вблизи напряжений 0,4 и 0,2 В (рис. 3).

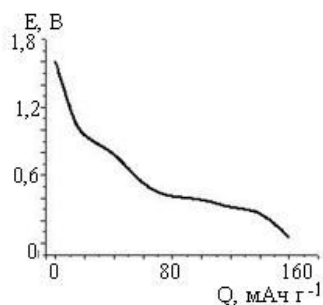


Рис. 3. Стартовая кривая магнетизирования (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit) при плотности тока $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Отличия выражаются в значениях скорости процесса магнетизирования, а также емкости, которые меньше значений, полученных для нанометровых аналогов в АРС-электролитах.

Емкость магнетизирования составляет $160\text{--}200 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. При переключении на демагнетизирование напряжение исследуемой системы скачком повышается до значений выше 1 В. Система в дальнейшем не проявляет способности к обратимому магнетизированию. Определены условия регенерации утраченной при циклировании обратимости магнетизирования «кондиционированием» напряжения исследуемой системы. При кондиционировании малым током конечное напряжение демагнетизирования ограничивали постоянной величиной 1,1–1,2 В.

Изменения, происходящие при магнетизировании, проанализированы с привлечением импедансных спектров (ИС) Mg- и (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit)-электродов в контакте с электролитом и системы (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit)-электрод/электролит/Mg.

Для годографа импеданса, полученного в двухэлектродной ячейке с одинаковыми по массе электродами (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit), характерно наличие дуги полуокружности в высоко-, средне-частотной области и длинного линейного шлейфа в низкочастотной области (рис. 4).

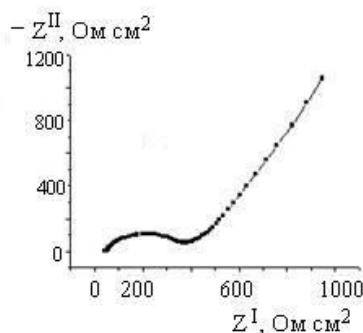


Рис. 4. Годограф импеданса системы (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit)/ $0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2$, ДМФ/(Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit)

Параметры дуги, характеризующие два электрода, соответствуют численным значениям $R_s=345 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, $C_s=3,68 \text{ мкФ} \cdot \text{cm}^{-2}$.

В процессе магнетизирования импеданс системы (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit)-электрод /электролит возрастает незначительно (таблица).

Годограф импеданса ячейки с двумя Mg-электродами в контакте с электролитом, полученный спустя 5 ч после погружения электрода в электролит, содержит большую дугу окружно-

Параметры дуги полуокружности импедансных спектров R и C в зависимости от потенциала композиционного электрода

№	E, В	R, Ом·см ²	C, мкФ·см ⁻²
1	E ₀ =1,76	345	3,68
2	E _{магнез} =1,20	458	13,96
3	E _{магнез} =0,74	446	14,24
4	E _{магнез} =0,40	421 (50910)	12,15 (21,65)
5	E _{магнез} =0,20	413 (70910)	9,44 (35,46)
6	E _{демагнез} =1,80	446	14,24

сти с центром ниже оси абсцисс и радиусом, увеличивающимся в процессе хранения (рис. 5). В низкочастотной области наблюдается отклонение от траектории окружности. Дуга относится в основном к переносу заряда через пассивирующую плохо проводящую Mg²⁺ пленку, существующую на поверхности магниевого электрода и представляющую тонкий слой продуктов взаимодействия магния с компонентами газовой фазы и электролита. Лимитирующей стадией электродного процесса является перенос ионов магния через пленку, сопротивление которой вносит основной вклад в импеданс электрода. В простейшем случае импеданс границы магний-неводный электролит можно представить эквивалентной схемой (рис. 6,а).

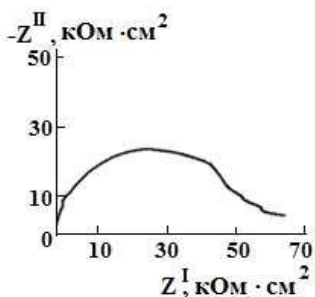


Рис. 5. Годограф импеданса системы Mg/0,25 моль·л⁻¹ Mg(ClO₄)₂, ДМФ /Mg

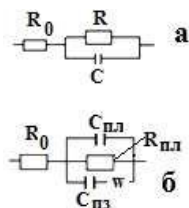


Рис. 6. Эквивалентные схемы

Отсечка на оси Z¹ в высокочастотной области спектра отнесена к сопротивлению объемного электролита (R₀=31 Ом·см²). Дуга полуокружности хорошо аппроксимируется RC-эле-

ментом, отнесенным к сопротивлению поверхностной пленки на магнии R_s, шунтированному емкостью поверхности раздела пленки с электролитом C_s. Параметры для отдельного электрода определены равными R_s=27,8 кОм·см², C_s=4,52 мкФ·см⁻².

Более точные значения параметров годографа импеданса с учетом отклонения от траектории полуокружности можно получить, используя эквивалентную схему рис. 6,б. Она учитывает емкость ионного пространственного заряда (диффузного слоя) C_{пз}, формирующегося в пленке на границе с магнием, и импеданс диффузионного процесса в пленке Z_w. Простейшая схема годографа импеданса Mg-электрода позволяет сравнить полученное значение сопротивления переноса заряда через пленку на Mg-электроде с таковым на Li-электроде. Разница в значениях R_s этих электродов весьма существенная. Величина R_s для Li-электрода со сроком хранения 2 суток в растворе 1 моль·л⁻¹ LiClO₄, пропиленкарбонат, диметоксиэтан составляет 30 Ом·см², C_s=1,09 мкФ·см⁻² [11]. Она совпадает с результатами, полученными во многих Li-электролитах. Представленное значение сопротивления пленки на Mg-электроде превышает таковое пленки на Li-электроде на три порядка.

В таблице приведены значения параметров ИС в области дуги полуокружности для композитных электродов (позиции 1–6). Значения R и C для полной исследуемой системы (Mn₂O₃, Mn₃O₄, Norit)/электролит/Mg приведены для сравнения рядом в скобках (позиции 4 и 5).

Величины R и C при демагнетизировании (E_{демагнез}=1,80 В) не отличаются заметно от таковых при магнетизировании. В то же время величины R и C системы значительно превышают таковые границы композитный электрод/электролит (позиции 4, 5).

Сравнение годографов импеданса композитного электрода и системы приведено для частного случая (E_{магнез}=0,2 В) на рис. 7.

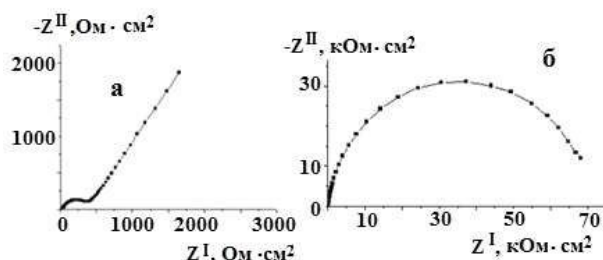


Рис. 7. Годографы импеданса, полученные после магнетизирования при 0,2 В: а – композитного электрода в контакте с электролитом; б – полной системы

Падение напряжения (ΔU) системы зависит от поляризации электродов (η) и падения напряжения ($iR_{эл}$) в межэлектродном слое электролита (1):

$$\Delta U = \eta_{\text{катод}} + \eta_{\text{анод}} + iR_{эл}. \quad (1)$$

При оценке лимитирующих факторов магнетизирования можно пренебречь падением напряжения в электролите. Величина $iR_{эл}$ – составляющей не превышает 10^{-3} В с учетом значений проводимости электролита (порядка 10^{-3} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) и толщины электролита в межэлектродном пространстве (1 мм).

Сопротивление переноса заряда через поверхностную пленку в Mg-электроре превосходит таковое (Mn $_2$ O $_3$, Mn $_3$ O $_4$, Norit)–электрода в контакте с электролитом более чем в (1–2)·10 2 раз. Основная роль в снижении напряжения системы (Mn $_2$ O $_3$, Mn $_3$ O $_4$, Norit)/электролит/Mg при магнетизировании отводится магниевому электроду. Снижение напряжения системы является следствием поверхностных эффектов на магнии. Пленка с барьерным сопротивлением постоянному току образуется в исследуемом магниевом электролите в отсутствие тока (рис. 5). Ее сопротивление растет при магнетизировании. Об этом свидетельствует изменение R при изменении потенциала электрода (позиции 4, 5, таблица). Величина R может расти, а C – снижаться с увеличением толщины пленки в зависимости от ее удельного сопротивления. Прозрачная плотная пленка, образующаяся на магнии в электролите, удаляется механической зачисткой поверхности магния до блеска с трудом, тогда как пленка, образованная в атмосфере воздуха, удаляется легко и быстро.

Эффективность электрохимического преобразования исследуемой системы определяется также в определенной степени композитным электродом (таблица).

Исходя из значения сопротивления переноса заряда через границу композитный электрод/электролит для одного электрода (175 Ом·см 2) и хорошо известной закономерности для сопротивления переноса заряда R_{ct} (2), ток обмена i_0 композитного электрода приравнивается $1,5 \cdot 10^{-5}$ А·см $^{-2}$,

$$R_{ct} = RT/nFSi_0, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная (8,3 Дж·моль $^{-1}$ ·град); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея (96487 Кл·моль $^{-1}$); S – геометри-

ческая площадь поверхности электрода, 1 см 2); n – число электронов, приходящееся на 1 атом Mg.

Величина n принята равной 0,5 при условии подобия магнетизирования в конверсионном процессе синтезированного материала и MnO $_2$ [12].

Эффективный ток обмена i_0 магниевое электрода, определяемого барьерным сопротивлением поверхностной пленки (для одного электрода 35 кОм·см 2), ниже значения тока обмена композитного электрода на два порядка. Потенциальные возможности синтезированного электродного материала ограничены Mg-электродом в исследуемой системе композитный электрод/электролит/магниевый электрод.

Электролит играет первостепенную роль в эффективности электрохимического преобразования магниевой батареи [13]. Перхлорат-ионы обладают низкой хелатирующей способностью образования магниевых комплексов с растворителем электролита, которые могут обеспечить проницаемость границы электрод/электролит для ионов магния.

Ранее была показана возможность электрохимического преобразования (Mn $_3$ O $_4$, Mn $_2$ O $_3$, Norit) с емкостью 200 мАч/г в магниевом перхлоратном электролите, основанном на глимах [14].

Заключение

Известно, что электрохимические характеристики электродного материала зависят от способа синтеза. В данном исследовании использован технически простой термический способ. Однако недостатком его является агломерация частиц конечного продукта при высокой температуре (900 $^{\circ}$ C). Синтезированные оксиды Mn $_2$ O $_3$, Mn $_3$ O $_4$ с размером частиц, превышающим субмикронный уровень, в композиции с углеродным электропроводящим наполнителем Norit в магниевом перхлоратном электролите на основе диметилформамида с Mg-противоэлектродом способны обеспечить емкость магнетизирования 160–200 мАч·г $^{-1}$. Определены условия регенерации утрачиваемой при циклировании обратимости магнетизирования кондиционированием напряжения исследуемой системы. При анализе импедансных спектров электродов определено сопротивление переноса заряда через границу композитный электрод/электролит равным $1,5 \cdot 10^{-5}$ А·см $^{-2}$. Исследуемому термически синтезированному материалу трудно конкурировать с нанометровыми оксидами марганца, которые по данным источников информации обладают высокими разрядными свойствами только в совокупности с нанометровыми электропроводя-

щими наполнителями. Величина эффективного тока обмена магниевого электрода на два порядка ниже, чем такового композитного электрода. Роль электропроводящего наполнителя Norit в преобразовании активного материала зависит от его дуализма. С одной стороны, Norit значительно снижает контактное сопротивление между частицами активного материала. С другой стороны, из-за его большой удельной поверхности ($1900 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) возрастают побочные поверхностные процессы, связанные с образованием поверхностной пленки на электродах. Суммарный двойственный эффект Norit оказывается положительным при преобразовании шпинели LiMn_2O_4 в литий-перхлоратном электролите в связи с высокой проницаемостью поверхностных пленок для Li^+ [10]. В магний-перхлоратном электролите преобладают нежелательные поверхностные процессы, снижающие ток обмена электродов с электролитом, и положительное влияние Norit сказывается в меньшей степени.

Потенциальные возможности Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Norit)-электрода в паре с магнием в Mg-перхлоратном электролите, основанном на диметилформамиде, ограничены возможностями противоиэлектрода. Для окончательной оценки поведения синтезированного материала в магниевом используемом электролите необходимы также результаты анализа низкочастотного шлейфа в годографе импеданса композитного электрода в контакте с электролитом для определения диффузионной составляющей электродного процесса, а также данные о поведении синтезированного материала в паре с катодным материалом.

Благодарность

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории химических источников тока ГВУЗ УГХТУ в рамках проекта № 42/170790 «Развитие энергоемких источников энергии, основанных на украинских магниевых и марганцевых сырьевых материалах для инновационного приборостроения», который финансировался Министерством образования и науки Украины. Научный руководитель проекта зав. НИЛХИТ д.х.н., проф. Шембель Е.М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mapping the challenges of magnesium battery* / J. Song, E. Sahadeo, M. Noked, S.B. Lees Lee // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2016. – Vol.7. – P.1736-1749.
2. *Zhang R., Ling C. Status and challenge of Mg battery cathode* // *MRS Energy Sustain.* – 2016. – Article No. E1.
3. *General synthesis of hollow MnO_2 , Mn_3O_4 and MnO nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries* / Yue J., Gu X., Chen L., Wang N., Jiang X., Xu H., Yang J., Qian Y. // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – Vol.2. – P.17421-17426.
4. *Solvent-controlled charge storage mechanisms of spinel oxide electrodes in Mg organohaloaluminate electrolytes* / Wang L., Wang Z., Vullum P.E., Selbach S., Svensson A.M., Vullum-Bruer F. // *Nano Lett.* – 2018. – Vol.18. – P.763-772.
5. *Sponge-like porous manganese (II,III) oxide as a highly efficient cathode material for rechargeable magnesium ion batteries* / Wang L., Asheim K., Vullum P.E., Svensson A.M., Vullum-Bruer F. // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol.28. – P.6459-6470.
6. *Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery* / Muldoon J., Bucur C.B., Oliver A.G., Sugimoto T., Matsui M., Kim H.S., Allred G.D., Zajicek J., Kotani Y. // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol.5. – P.5941-5950.
7. *Confession of a magnesium battery* / C.B. Bucur, T. Gregory, A.G. Oliver, J. Muldoon // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – Vol.6. – P.3578-3591.
8. *Understanding the initial stages of reversible Mg deposition and stripping in inorganic nonaqueous electrolytes* / Canepa P., Gautam G.S., Malik R., Jayaraman S., Rong Z., Zavadil K.R., Persson K., Ceder G. // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol.27. – P.3317-3325.
9. *Magnesium storage performance and surface film formation behavior of tin anode material* / D.T. Nguyen, X.M. Tran, J. Kang, S.W. Song // *ChemElectroChem.* – 2016. – Vol.3. – P.1813-1819.
10. *Apostolova R., Peskov R., Shembel' E. Features of electrochemical transformations of LiMn_2O_4 composition with Norit carbon filler in a model lithium accumulator* // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2015. – Vol.51. – P.296-303.
11. *Чуриков А.В., Львов А.Л. Импеданс границы литий/неводный раствор* // *Электрохимия.* – 1998. – Т.34. – № 7. – С.662-668.
12. *Understanding the electrochemical mechanism of $\text{K}\alpha\text{-MnO}_2$ for magnesium battery cathodes* / Arthur T.S., Zhang R., Ling C., Glans P.-A., Fan X., Guo J., Mizuno F. // *ACS Appl. Mater. Interfac.* – 2014. – Vol.6. – P.7004-7008.
13. *Апостолова Р.Д. Магниевые аккумуляторы как альтернатива литиевым* // *Вопросы хим. и химической технологии.* – 2017. – № 2(111). – С.47-62.
14. *Apostolova R.D., Markevich A.V., Kirsanova I.V. Electrochemical properties of electrodes based on Mn_3O_4 , Mn_2O_3 in non-aqueous electrolytes with magnesium or lithium perchlorate* // *ECS Trans.* – 2018. – Vol.87. – No. 1. – P.133-144.

Поступила в редакцию 11.12.2018

ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЇ (Mn₂O₃, Mn₃O₄, NORIT), ЩО ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ В АНОДАХ МАГНІЄВОЇ БАТАРЕЇ

Р.Д. Аностолова

У роботі розглянуті питання, пов'язані з розробкою альтернативної магнієвої батареї для заміни Li-іонних батарей, які не задовольняють вимоги низки споживачів за вартістю, безпекою та ємністю. Раніше був розроблений принцип створення Mg-батареї, відповідно до якого необхідна ємність магнієзування (тобто включення магнію) може досягатися за рахунок ємнісних нефарадєєвських процесів і поверхневих реакцій за участю розчинника. Такий підхід був успішним в анодах для Mg-батареї, заснованих на нанорозмірних оксидах MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO. В даній роботі синтезовано і апробовано оксиди Mn₂O₃, Mn₃O₄ з частинками розміром вище субмікронного рівня, які є екологічно менш небезпечні, ніж нанорозмірні аналоги. Їх використано у композиції з вуглецевим наповнювачем Norit у магнієвому перхлоратному електроліті, що містить диметилформамід, і магнієвим протиелектродом. Стартова ємність магнієзування (Mn₂O₃, Mn₃O₄, Norit) досягає 160–200 мА·год·г⁻¹. Струм обміну в системі композитний електрод/електроліт дорівнює 1,5·10⁻⁵ А/см². Опір перенесення заряду через межу електроліт/Mg-електрод, пов'язаний з поверхневими ефектами на магнії, досягає 30 кОм·см². Потенціальні можливості (Mn₂O₃, Mn₃O₄, Norit)-електрода в парі з магнієм у магній-перхлоратному електроліті, основаному на диметилформаміді, обмежені нефективним перетворенням Mg-протиелектрода.

Ключові слова: Mn₂O₃, Mn₃O₄, Mg-батарея, Norit, імпеданс, розрядна ємність, Mg-перхлоратний електроліт, диметилформамід.

ASSESSMENT OF THE PROPERTIES OF THE COMPOSITION (Mn₂O₃, Mn₃O₄, NORIT) USED FOR THE ANODES IN MAGNESIUM BATTERY

R.D. Apostolova

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

e-mail: apostolova.rd@gmail.com

In order to replace Li-ion batteries that do not meet the requirements of consumers for cost energy and safety, an alternative Mg-battery has been previously offered. An approach to the development of Mg-battery was suggested, according to which the required capacity of magnesianation can be achieved through capacitive non-faraday processes and surface reactions involving an electrolyte. This approach was successful in anodes for Mg-battery based on nano-sized meter oxides Mn₂O₃, Mn₃O₄ and MnO. In this work, we synthesized and tested Mn₂O₃ and Mn₃O₄ oxides with a particle size above the submicron level, which are environmentally less dangerous than nanoscale analogs. The synthesized oxides are used in a composition with a Norit carbon filler in a magnesium perchlorate electrolyte based on dimethylformamid with a magnesium counter-electrode. The starting capacity of (Mn₂O₃, Mn₃O₄, Norit) magnesianation reaches 160–200 mA h g⁻¹. The exchange current in the system «composite electrode/electrolyte» is 1.5·10⁻⁵ A cm⁻². The resistance to the charge transfer across the electrolyte/Mg-electrode interface associated with surface effects on magnesium reaches 30 kW cm². The potentiality of (Mn₂O₃, Mn₃O₄, Norit)-electrode coupled with magnesium in a magnesium-perchlorate electrolyte based on dimethylformamide are limited by inefficient conversion of the Mg-electrode.

Keywords: Mn₂O₃; Mn₃O₄; Norit; Mg-battery; electrochemical impedance; discharge capacity; Mg-perchlorate electrolyte; dimethylformamide.

REFERENCES

1. Song J., Sahadeo E., Noked M., Lee S.B. Mapping the challenges of magnesium battery. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, vol. 7, pp. 1736-1749.
2. Zhang R., Ling C. Status and challenge of Mg battery cathode. *MRS Energy & Sustainability*, 2016, Article no. E1.
3. Yue J., Gu X., Chen L., Wang N., Jiang X., Xu H., Yang J., Qian Y. General synthesis of hollow MnO₂, Mn₃O₄ and MnO nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Material Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 17421-17426.
4. Wang L., Wang Z., Vullum P.E., Selbach S., Svensson A.M., Vullum-Bruer F. Solvent-controlled charge storage mechanisms of spinel oxide electrodes in Mg organohaloaluminate electrolytes. *Nano Letters*, 2018, vol. 18, pp. 763-772.
5. Wang L., Asheim K., Vullum P.E., Svensson A.M., Vullum-Bruer F. Sponge-like porous manganese(II,III) oxide as a highly efficient cathode material for rechargeable magnesium ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2016, vol. 28, pp. 6459-6470.
6. Muldoon J., Bucur C.B., Oliver A.G., Sugimoto T., 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.
7. Bucur C.B., Gregory T., Oliver A.G., Muldoon J. Confession of a magnesium battery. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, vol. 6, pp. 3578-3591.
8. Canepa P., Gautam G.S., Malik R., Jayaraman S., Rong Z., Zavadil K.R., Persson K., Ceder G. Understanding the initial stages of reversible Mg deposition and stripping in inorganic nonaqueous electrolytes. *Chemistry of Materials*, 2015, vol. 27, pp. 3317-3325.
9. Nguyen D.-T., Tran X.M., Kang J., Song S.-W. Magnesium storage performance and surface film formation behavior of tin anode material. *ChemElectroChem*, 2016, vol. 3, pp. 1813-1819.
10. Apostolova R.D., Peskov R.P., Shembel E.M. Features of electrochemical transformations of LiMn₂O₄ composition with Norit carbon filler in a model lithium accumulator. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, vol. 51, pp. 296-303.
11. Churikov A.V., L'vov A.L. Impedance granitsyi litii/nevodnyi rastvor [Impedance of the interface lithium/non-aqueous solution]. *Elektrokhimiya*, 1998, vol. 34, pp. 662-668. (in Russian).
12. Arthur T.S., Zhang R., Ling C., Glans P.-A., Fan X., Guo J., Mizuno F. Understanding the electrochemical mechanism of K-αMnO₂ for magnesium battery cathodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 7004-7008.
13. Apostolova R.D. Magnievye akkumulatory kak alternativa litievym [Magnesium batteries as alternative to lithium ones]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2017, no. 2, pp. 47-62. (in Russian).
14. Apostolova R.D., Markevich A.V., Kirsanova I.V. Electrochemical properties of electrodes based on Mn₃O₄, Mn₂O₃ in non-aqueous electrolytes with magnesium or lithium perchlorate. *ECS Transactions*, 2018, vol. 87, pp. 133-144.