

## Влияние состава электролита на процесс разряда магний-кислородного аккумулятора

Голубев М.В.,<sup>1,2</sup> Захарченко Т.К.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

E-mail: [mikhail.golubev@chemistry.msu.ru](mailto:mikhail.golubev@chemistry.msu.ru)

Mg-O<sub>2</sub> аккумулятор, наряду с другими металл-кислородными системами, является перспективным химическим источником тока, так как обладает высокой удельной теоретической энергией [1]. Продукты разряда (MgO<sub>2</sub>, MgO) такого аккумулятора являются электрическими изоляторами, что ограничивает разрядную емкость, а также затрудняет процесс заряда. Поэтому состав и морфология продуктов разряда оказывают существенное влияние на характеристики такого аккумулятора. Наиболее значимым фактором, влияющим на состав и морфологию продуктов разряда, является состав электролита, и в данной работе изучается его влияние на процесс разряда Mg-O<sub>2</sub> аккумулятора.

Была исследована возможность использования в качестве основы для электролита Mg-O<sub>2</sub> аккумулятора таких растворителей как диметилсульфоксид (ДМСО), 1-метокси-2-(2-метоксиэтокси)этан (диглим), ацетонитрил и тетраметилсульфон. При помощи циклической вольтамперометрии было установлено, что между механизмами реакций восстановления кислорода, протекающих в Mg-O<sub>2</sub> и Li-O<sub>2</sub> ячейках, существенных различий нет. В результате разряда модельных Mg-O<sub>2</sub> ячеек заметной емкости удалось добиться лишь при использовании электролита на основе ДМСО. При использовании остальных растворителей наблюдалось резкое падение напряжения, связанное со слишком сильной пассивацией отрицательного магниевого электрода.

Процесс разряда Mg-O<sub>2</sub> ячеек с электролитом на основе ДМСО был изучен более детально. Добавление в электролит хлорид аниона позволяет увеличить разрядное напряжение от 1 В до 1.4 В, что связано с его адсорбцией на поверхности магния, позволяющей подавить взаимодействие с электролитом. При этом на морфологию продуктов разряда на положительном электроде анион соли электролита (в работе были использованы Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg(OTf)<sub>2</sub>, а также смесь Mg(OTf)<sub>2</sub>+ MgCl<sub>2</sub>) не оказывает влияния – продукты разряда образуют плотный слой на поверхности электрода. Из данных рентгеноспектрального микроанализа следует, что продукты разряда могут представлять собой MgO<sub>2</sub> или другие кислородные соединения магния в смеси с остатками электролита или продуктами разложения электролита. Продукты разряда согласно данным рентгеновской дифракции являются аморфными. ИК-спектроскопия позволила установить наличие на положительном электроде

после разряда диметилсульфона, являющегося продуктом разложения электролита. Также был определен выход по току  $MgO_2$ , полученное значение не превышает 2%, хотя ранее предполагалось, что он является одним из основных продуктов разряда [2]. Вместе с тем, выход по току магнийсодержащих продуктов на положительном электроде близок к 100%. При этом из эксперимента по разряду трехэлектродной  $Mg-O_2$  ячейки следует, что основной электрохимической реакцией на положительном электроде является именно реакция восстановления кислорода. С учетом вышеперечисленного, можно заключить, что электролит разлагается именно в результате взаимодействия с продуктами или интермедиатами реакции восстановления кислорода.

Далее было исследовано влияние примесного содержания воды в электролите на основе ДМСО на процесс разряда  $Mg-O_2$  ячейки. Механизм реакции восстановления кислорода в  $Mg-O_2$  аккумуляторе не отличается от  $Li-O_2$ , поэтому, по аналогии с  $Li-O_2$  аккумулятором [3], мы предполагали, что увеличение концентрации примеси воды приведет к увеличению емкости, изменению морфологии продукта разряда, увеличению выхода пероксида и подавлению побочных процессов разложения. Однако примесь воды в электролите на основе ДМСО в  $Mg-O_2$  ячейке не оказывает заметного влияния на разрядную емкость. При высоком содержании примеси воды (8000, 15000 м.д.) удалось наблюдать уменьшение разрядного напряжения  $Mg-O_2$  ячейки вследствие пассивации отрицательного магниевого электрода, а также изменение морфологии продуктов за счёт образования отдельных частиц  $Mg(OH)_2$ , наличие которого подтверждается ИК-спектроскопией. При этом, согласно данным ЦВА, добавление воды в электролит не оказывает существенного влияния на электрохимические стадии реакции восстановления кислорода в присутствии ионов магния в ДМСО. С использованием спектрофотометрии пероксотитанила, ИК-спектроскопии и ИСП-МС показано, что увеличение содержания воды не приводит к увеличению выхода пероксида магния и подавлению побочных процессов разложения электролита.

В результате работы было установлено, что исследованные электролиты не подходят для использования в  $Mg-O_2$  аккумуляторе по причине их разложения вследствие взаимодействия с продуктами реакции восстановления кислорода, либо по причине пассивации в них магниевого электрода. Положительного эффекта на процесс разряда от увеличения примесного содержания воды в электролите на основе ДМСО не было выявлено.

#### Литература

- [1] H. Weinrich, Y.E. Durmus, H. Tempel, H. Kungl, R.A. Eichel, *Materials* (Basel). 12 (2019).
- [2] G. Vardar, E.G. Nelson, J.G. Smith, J. Naruse, H. Hiramatsu, B.M. Bartlett, A.E.S. Sleightholme, D.J. Siegel, C.W. Monroe, *Chem. Mater.* 27 (2015).
- [3] A. Dai, Q. Li, T. Liu, K. Amine, J. Lu, *Adv. Mater.* 31 (2019).