

Conductivity and electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for magnesium power sources

Kirsanova I. V., Polishchuk Yu. V., Shembel E M.,

Lysytsya I. S., Savchenko A. S.

Ukrainian State University of Chemical Technology (USUCT)

In order to optimize the characteristics of current sources with magnesium anode, non-aqueous electrolytes based on magnesium perchlorate, mixtures of magnesium and lithium perchlorates in solvents of a series of glycols of dimethyl ethers (glymes) have been investigated. The values of specific ionic conductivity of these electrolytes were determined in the temperature range $-25\dots+60$ °C. The ionic conductivity of the electrolyte is increasing when LiClO_4 is introduced in composition with $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. The range of electrochemical stability on the platinum electrode of the proposed non-aqueous electrolytes containing $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ has been established and ranges from 0.5 up to 3.8 V regarding magnesium reference electrode.

Keywords: magnesium anode, current sources, non-aqueous electrolytes, ionic conductivity, electrochemical stability, glymes, magnesium perchlorate, lithium perchlorate.

Проводимость и электрохимическая стабильность неводных электролитов для магниевых источников тока

Кирсанова И. В., Полищук Ю. В., Шембель Е. М.,

Лисица И. С., Савченко А. С.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», научно-исследовательская лаборатория химических источников тока, Днепр, пр. Гагарина 8, 49005

Химические источники тока с магниевым анодом и неводным электролитом активно разрабатывают как альтернативу литиевым аккумуляторным системам [1 – 4]. Одной из проблем при разработке магниевых источников тока является

подбор электролитов [5 – 11]. Электролиты должны удовлетворять следующим критериям: кулоновская эффективность процесса осаждения/растворения магния – 100%; кулоновская эффективность процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов магния в катодный материал – 100%; широкое окно электрохимической стабильности, не ниже 4.0 В относительно магниевых электродов сравнения; обеспечение высокой коррозионной стойкости конструкционных материалов; совместимость с катодным материалом. Авторы [12] разработали карту, по которой можно выбрать необходимый электролит для определенного катода. Однако, однозначного подхода при выборе компонентов электролита не существует, а данные по проводимости и стабильности электролитов на основе солей магния не систематизированы.

1. Экспериментальная часть

Используемые химические соединения: перхлорат магния ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$); перхлорат лития (LiClO_4); глимы общей формулы $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$, где $n = 1, 2, 3, 4$ (моноэтиленгликольдиметиловый эфир (диметоксиэтан) $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ (глим (G1), Aldrich, безводный, 99,9%), диэтиленгликольдиметиловый эфир $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_3$ (диглим (G2), Aldrich, безводный, 99,5%), триэтиленгликольдиметиловый эфир $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_3$ (триглим (G3), Aldrich, 99,0%), тетраэтиленгликольдиметиловый эфир $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{CH}_3$ (тетраглим (G4), Aldrich, > 99,0%). Для удаления остаточных следов влаги все электролиты после приготовления выдерживали 2 недели над молекулярными ситами (тип Na_x) с размером пор 4 Å. Предварительно молекулярные сита тщательно промывали ацетоном и дистиллированной водой, затем прокаливали в камерной электропечи СНОЛ-7,2/12,5 И4Пр при температуре 500 °С в течении 5 часов.

Измерения ионной проводимости проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке с платиновыми электродами в диапазоне температур от -20 до +60 °С.

Для вычисления удельной ионной проводимости растворов электролитов была определена постоянная ячейки (K), как отношение величины ионной

проводимости 0,1 н водного раствора KCl, измеренного при температуре 25 °С, к величине его удельной ионной проводимости при данной температуре. Величину удельной ионной проводимости растворов электролитов, используемых в данной работе, определяли по формуле:

$$\chi = \frac{1}{RK},$$

где χ – величина удельной ионной проводимости электролита, Ом⁻¹·см⁻¹; R – комплексное сопротивление электролита, определенное из годографов импеданса, Ом; K – постоянная ячейки, см.

Комплексное сопротивление электролита определяли как отрезок на оси активных сопротивлений, полученный экстраполяцией импедансного спектра в область высоких частот. Диапазон частот, в котором был получен импедансный спектр, составляет 100 кГц – 100 Гц. Амплитуда напряжения 10 мВ. Для регистрации импедансных спектров использован аналитический радиометр Voltalab-40.

Электрохимическую стабильность неводных электролитов на основе солей магния исследовали в трех-электродной ячейке, где рабочий электрод представлял собой платиновую проволоку ($S = 0,0079 \text{ см}^2$). Вспомогательный и электрод сравнения изготавливали из металлического магния (фольга толщиной 100 мкм). Вольтамперные зависимости в диапазоне потенциалов 0,5 - 4,0 В снимали при скорости развертки потенциала 2 мВ/с и регистрировали при помощи аналитического радиометра Voltalab-40.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Ионная проводимость электролитов.

В работе исследовали растворы перхлората магния и смеси перхлоратов магния и лития в индивидуальных растворителях на основе глимов и смесей глимов. Проводимость электролита определяет макрокинетику электрохимического процесса в пористом электроде: чем выше ионная проводимость электролита, тем глубже ионы магния проходят в порах электрода. Полученные значения ионной проводимости исследуемых электролитов, приведенные в таблице 1, имеют один порядок.

Таблица 1. Ионная проводимость используемых электролитов при 25 °С

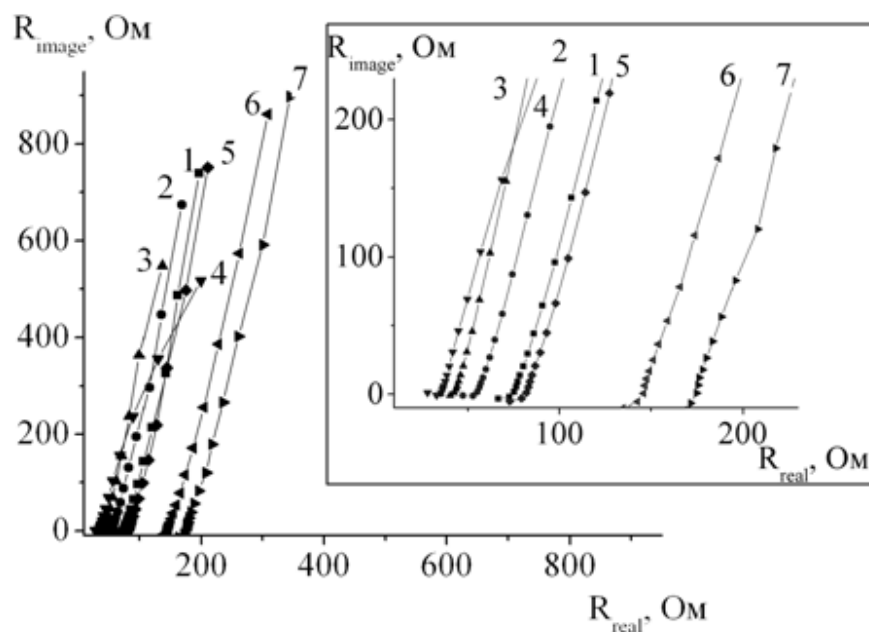
| Состав электролита | χ , мСм·см ⁻¹ |
|--|-------------------------------|
| 1,0 М Mg(ClO ₄) ₂ в G1 | 7,23 |
| 1,0 М Mg(ClO ₄) ₂ в G2 | 3,72 |
| 1,0 М Mg(ClO ₄) ₂ в G3 | 2,60 |
| 1,0 М Mg(ClO ₄) ₂ в G4 | 0,98 |
| 0,25 М Mg(ClO ₄) ₂ + 0,25 М LiClO ₄ в G1 | 2,23 |
| 0,5 М Mg(ClO ₄) ₂ + 0,5 М LiClO ₄ в G1 | 6,80 |
| 0,5 М Mg(ClO ₄) ₂ + 0,5 М LiClO ₄ в G4 | 1,57 |
| 0,5 М Mg(ClO ₄) ₂ в смеси G1:G4 (1:1) | 2,05 |
| 0,25 М Mg(ClO ₄) ₂ в G1:G4 (1:1) | 1,29 |

Очевидно, что вязкость и донорное число используемых растворителей (табл. 2) влияют на ионную проводимость исследуемых электролитов.

Таблица 2. Значение вязкости и донорных чисел используемых растворителей при 20 °С [13, 14]

| Растворитель | Вязкость, мПа·с | Донорное число |
|--------------|--------------------|-------------------|
| G1 | 0.40 | 19 ± 1 |
| G2 | 0.99 | 18 ± 1 |
| G3 | | |
| G4 | 3.60 | 12 ± 4 |

При снижении температуры вязкость увеличивается, что приводит к смещению годографа импеданса системы Pt / электролит / Pt в область более высоких значений сопротивления (рис. 1).



Температура, °С: 1 – +5; 2 – +20; 3 – +40; 4 – +60; 5 – +0; 6 – -15; 7 – -25

Рис. 1. Годограф импеданса системы Pt / 1,0 М Mg(ClO₄)₂ + G1/ Pt в температурном ряду – 25 ÷ +60 °С

Влияние природы растворителя на ионную проводимость электролитов на основе солей магния с концентрацией 1,0 М показано на рисунке 2. На температурных зависимостях проводимости можно выделить участки линейной зависимости для всех электролитов (рис. 3). Значение ионной проводимости снижается в ряду электролитов на основе следующих растворителей G1>G2>G3=G4. Для G2 и G3 значения проводимости практически не отличаются.

Уменьшение концентрации солей приводит к уменьшению ионной проводимости электролита (табл. 1). Более значимым оказывается влияние температуры на электролит с большей концентрацией солей: 0,5 М Mg(ClO₄)₂ + 0,5 М LiClO₄ + G1. На проводимость электролита [0,25 М Mg(ClO₄)₂ + 0,25 М LiClO₄ + G1] температура влияет значительно меньше.

Влияние температуры на ионную проводимость электролитов на основе смеси солей с различными растворителями имеет один характер: с увеличением температуры ионная проводимость растет. Ионная проводимость электролита

на основе G4 в 2-3 раз меньше, чем электролита на основе G1 (рис. 4) в диапазоне температур от -20 до +60 °С.

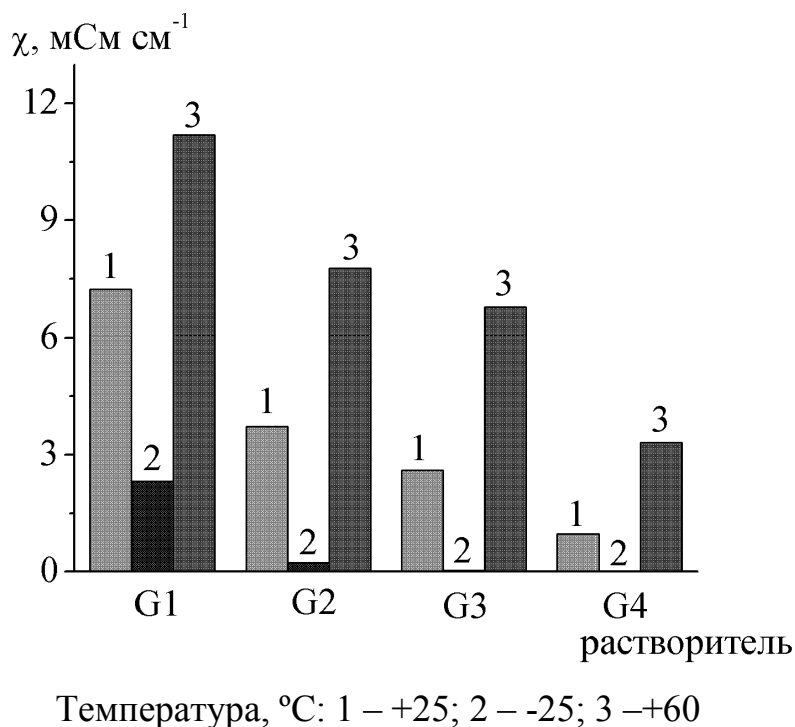
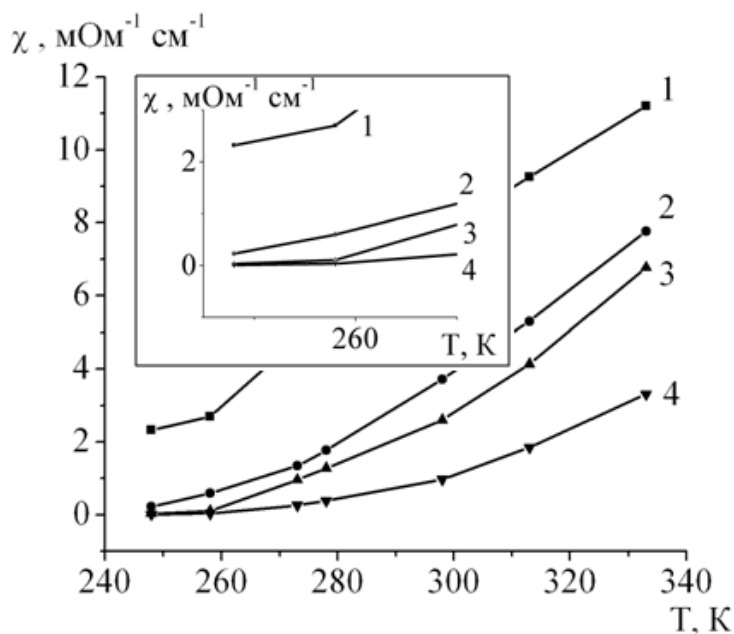
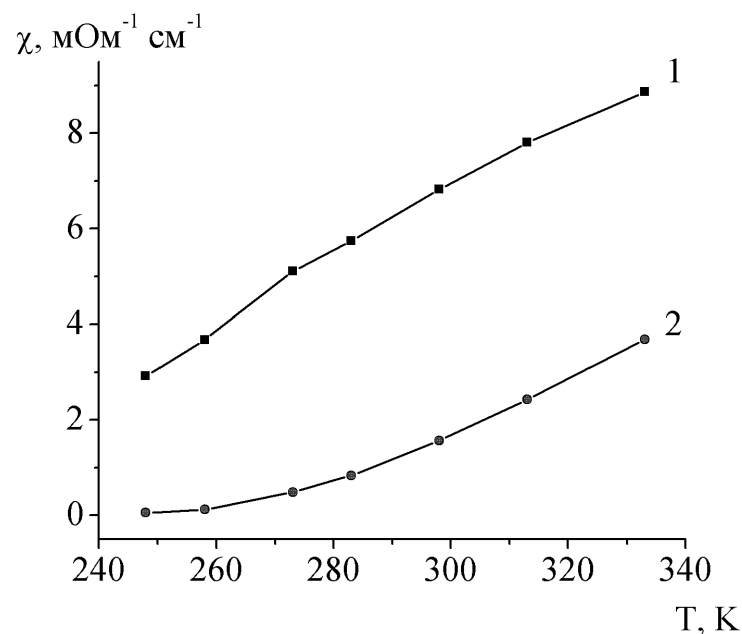


Рис. 2. Влияние природы растворителя на удельную ионную проводимость электролитов на основе магниевых солей с концентрацией 1,0 М



1 – 1,0 М Mg(ClO₄)₂ + G1; 2 – 1,0 М Mg(ClO₄)₂ + G2;
3 – 1,0 М Mg(ClO₄)₂ + G3; 4 – 1,0 М Mg(ClO₄)₂ + G4

Рис. 3. Температурная зависимость ионной проводимости электролита в зависимости от природы растворителя



1 – 0,5M Mg(ClO₄)₂+0,5M LiClO₄+G1;

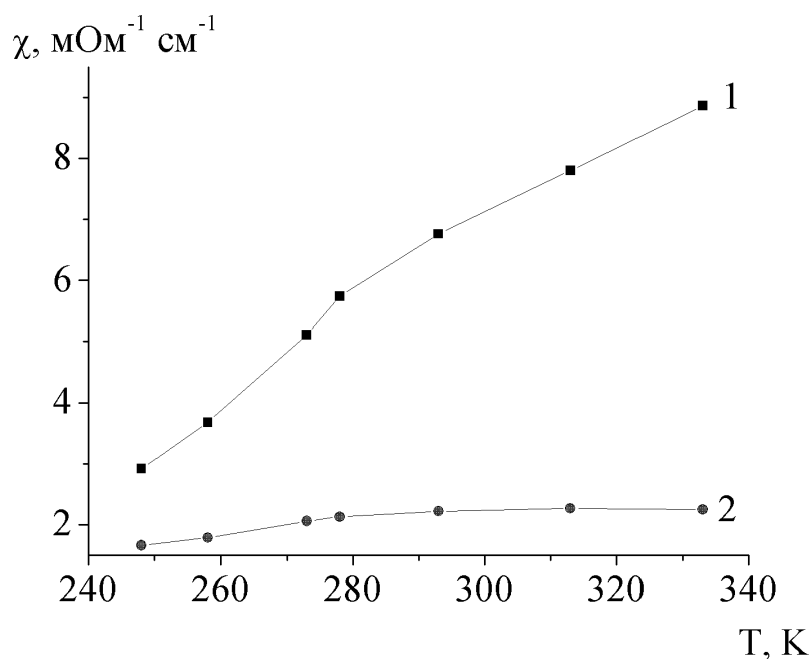
2 – 0,5M Mg(ClO₄)₂+0,5M LiClO₄+G4

Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости электролита на основе смеси солей в зависимости от природы растворителя

Введение в электролит соли лития позволяет снижать концентрацию ионов магния в растворе практически без потери проводимости (табл. 1, рис. 5).

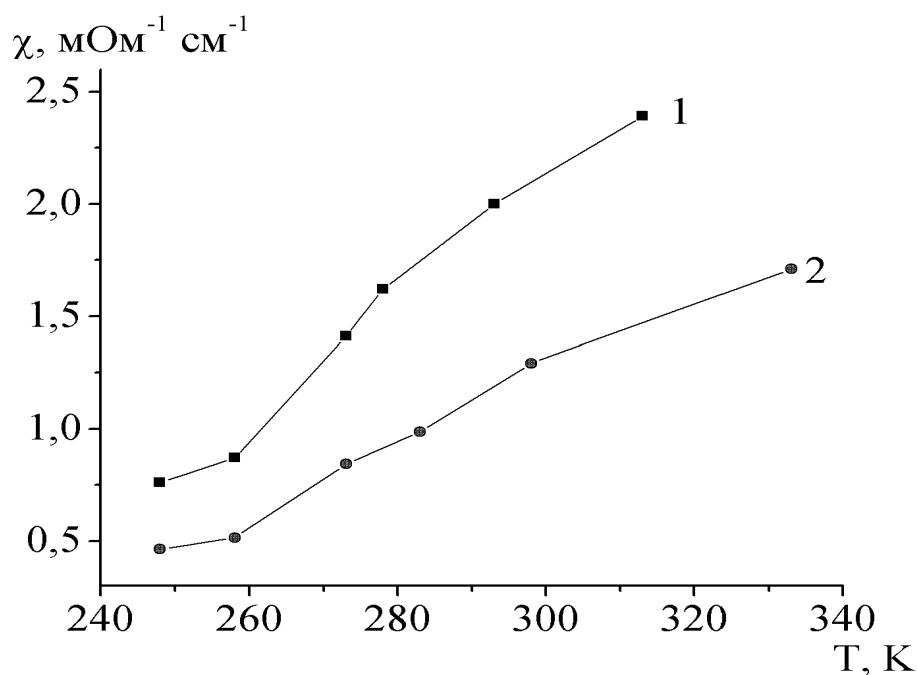
Влияние температуры на характер зависимости ионной проводимости электролитов на основе смесей растворителей показано на рис. 6. Проводимость электролитов в смеси глимов с высоким и низким донорным числом и разной вязкостью G1 и G4 зависит от концентрации соли: для 0,5 М раствора Mg(ClO₄)₂ при высоких температурах проводимость увеличивается в 1,5 раза по сравнению с 0,25 М раствором Mg(ClO₄)₂.

Таким образом, для оптимизации состава электролита на основе солей магния с точки зрения ионной проводимости необходимо учитывать природу (донорное число, вязкость) растворителя и концентрацию соли.



1 – 0,5M Mg(ClO₄)₂+0,5M LiClO₄+G1;
 2 – 0,25M Mg(ClO₄)₂+0,25M LiClO₄+G1

Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости электролита на основе смеси солей в зависимости от концентрации соли



1 – 0,5M Mg(ClO₄)₂ + G1:G4=1:1;
 2 – 0,25M Mg(ClO₄)₂ + G1:G4=1:1

Рис. 6. Температурная зависимость ионной проводимости электролитов в смеси растворителей

2.2. Электрохимическая стабильность неводных электролитов.

Для обеспечения эффективной работы источника тока в процессе циклирования, электролит должен обладать электрохимической стабильностью в рабочем диапазоне потенциалов катода и анода источника тока Mg-MnO₂. Электрохимическую стабильность электролитов, составы которых указаны в таблице 1, определяли на платиновом электроде. Электрод сравнения и вспомогательный электрод изготовлены из магниевой фольги.

Напряжение разомкнутой цепи составляло около 2,0 В. Развертку потенциала проводили в диапазоне от 0,5 В до высоких потенциалов, при которых начиналось окисление компонентов электролита.

Следует отметить, что наличие воды, даже в небольших количествах отражается на форме фоновых кривых. На рисунке 6 показана фоновая характеристика на платиновом электроде электролита 1М Mg(ClO₄)₂ в G1, который сушили над молекулярными ситами в течении недели. Видно, что на катодной ветви присутствует пик при потенциале около 1,3 В, который отвечает за восстановление воды. Обратный процесс характеризуется анодным пиком при потенциале 2,7 В. Таким образом, необходимо тщательное удаление остатков воды из предложенных электролитов.

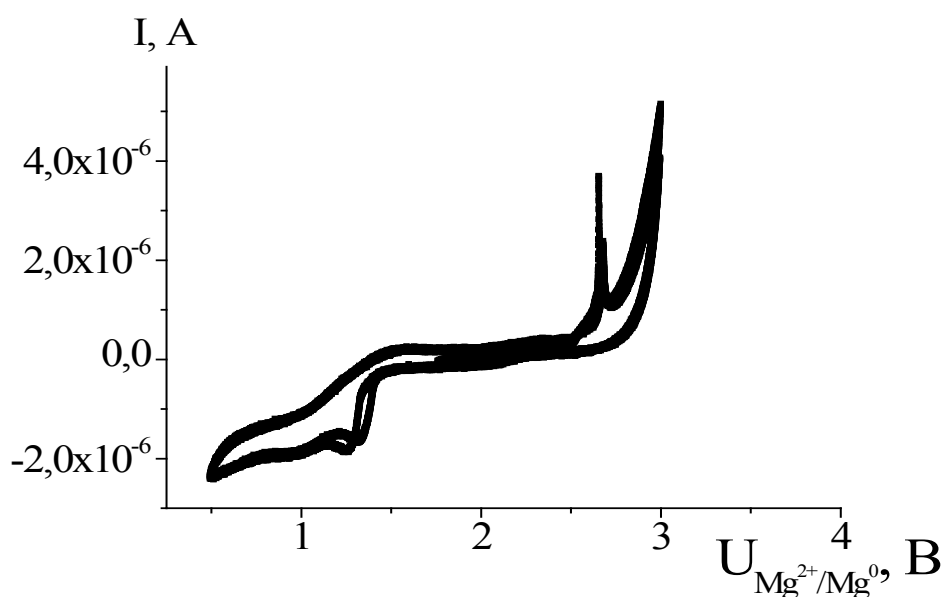
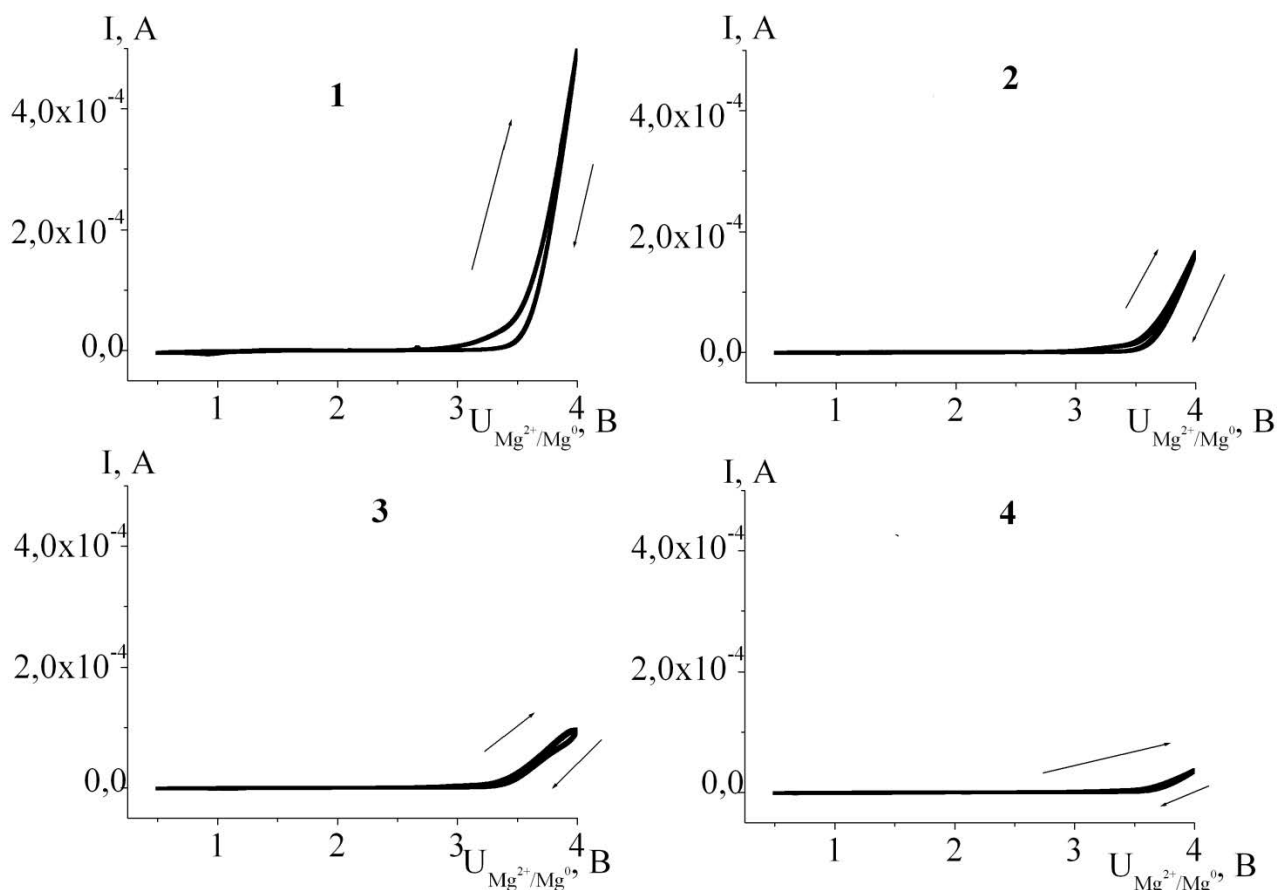


Рис. 6. Вольтамперные характеристики электролитов на основе 1,0 М Mg(ClO₄)₂ на платиновом электроде. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с

На рисунке 7 представлены фоновые характеристики для электролитов на основе глимов, содержащих 1,0 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Для каждого состава электролита снимали 3 цикла.

Из представленных кривых видно отсутствие гистерезиса на кривых прямого и обратного хода. В диапазоне потенциалов от 0,5 до 3,5 В фоновая характеристика имеет горизонтальное плато.

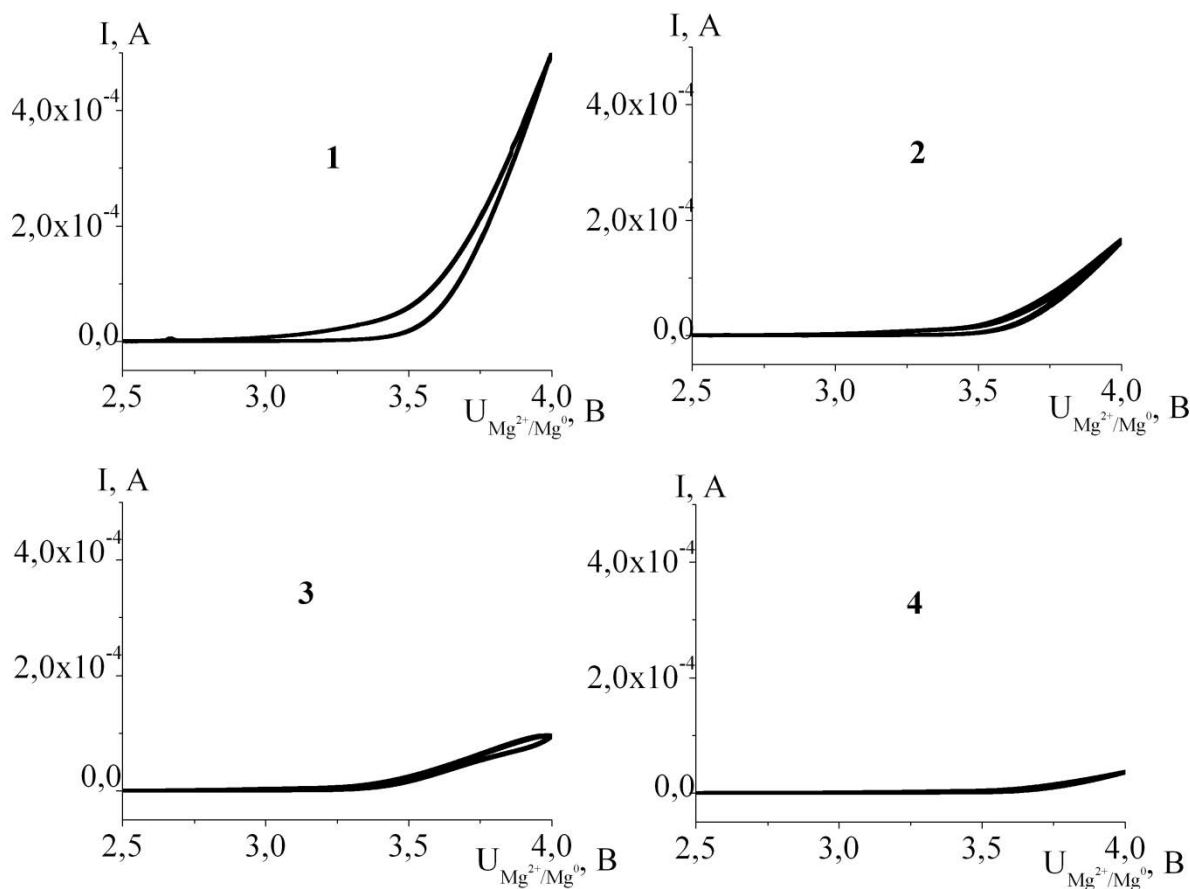


- 1 – 1,0 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ + G1; 2 – 1,0 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ + G2;
 3 – 1,0 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ + G3; 4 – 1,0 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ + G4

Рис.7. Вольтамперные характеристики электролитов на основе 1,0 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ на платиновом электроде. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с.

Выше потенциала 3,5 В наблюдается возрастание тока, связанное с началом процесса разложения компонентов электролита (рис. 8). Из представленных результатов видно, что величина анодного тока в области потенциалов более

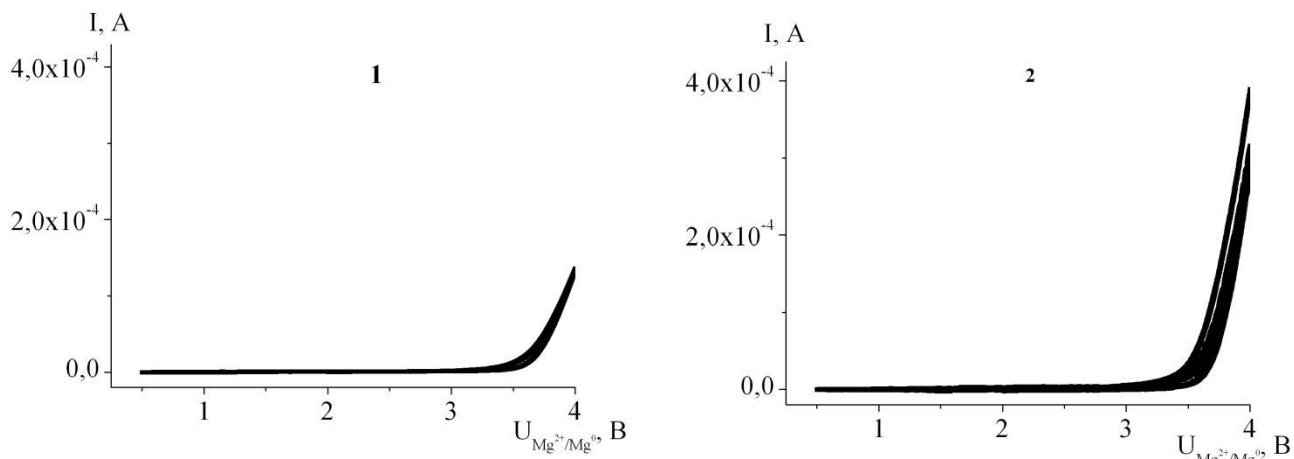
положительных, чем 3.5. В уменьшается от $4,9 \times 10^{-4}$ до 8×10^{-5} А в ряду $G1 > G2 > G3 > G4$.



1 – 1,0 М $Mg(ClO_4)_2$ + G1; 2 – 1,0 М $Mg(ClO_4)_2$ + G2;
 3 – 1,0 М $Mg(ClO_4)_2$ + G3; 4 – 1,0 М $Mg(ClO_4)_2$ + G4

Рис. 8. Вольтамперные характеристики электролитов на основе 1,0 М $Mg(ClO_4)_2$ на платиновом электроде. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с

Введение в состав электролита дополнительно перхлората лития $LiClO_4$ (рис. 9) или использование смесей глимов (рис.10) не приводит к существенному изменению формы фоновой характеристики. Увеличение концентрации солей значительно увеличивает значение тока в анодной области.



1 – 0,25M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0,25\text{M LiClO}_4 + \text{G1}$;

2 – 0,5M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0,5\text{M LiClO}_4 + \text{G1}$

Рис. 9. Вольтамперные характеристики электролитов на основе моноглима G1 на платиновом электроде. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с.

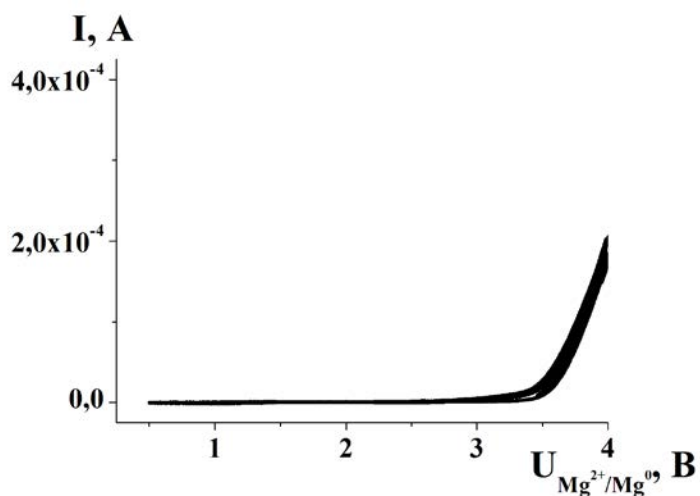


Рис. 10. Вольтамперные характеристики электролита состава 0,5M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{G1}:\text{G4}=1:1$ на платиновом электроде. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с

Все электролиты, составы которых приведены в таблице 1, являются электрохимически стабильными в диапазоне потенциалов от 0,5 до 3,5 В и могут быть успешно использованы в источниках тока системы Mg – MnO_2 . При этом преимущества имеют электролиты с более высокой проводимостью.

Дальнейшие исследования направлены на исследование влияния состава неводного электролита на кинетику электрохимических процессов.

3. Выводы

1. Исследованные электролиты на основе глимов и их смесей могут быть рекомендованы для использования в источнике тока системы Mg-MnO₂.
2. Электролиты на основе 1 М раствора Mg(ClO₄)₂ имеют значение проводимости порядка 10⁻³ См·см⁻¹. Значение ионной проводимости 1 М раствора Mg(ClO₄)₂ в глимах с общей формулой CH₃O(C₂H₄O)_nCH₃ снижается в ряду G1 > G2 > G3 > G4. Это обусловлено увеличением вязкости растворителя и уменьшением его донорного числа.
3. Введение в электролит 0,5 М LiClO₄ позволяет снизить концентрацию ионов магния в электролите при сохранении высоких значений проводимости на уровне 7 · 10⁻³ См·см⁻¹ при 25 °С.
4. Увеличение температуры -20 до +60 °С приводит к неаддитивному увеличению проводимости. Например, для электролита 1 М Mg(ClO₄)₂, G1 проводимость увеличивается в 6 раз, а в электролите 1 М Mg(ClO₄)₂, G4 – в 3 раза.
5. В диапазоне 0,5 – 3,5 В исследуемые электролиты обладают электрохимической стабильностью и могут быть успешно использованы в источниках тока системы Mg – MnO₂.

Благодарность

Данная работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Украины № 42170790 «Розробка високоенергоємних джерел струму на основі українських магнієвих і марганцевих сировинних матеріалів для інноваційного приладобудування». Исследования поддерживались в рамках проекта NATO SPS 985148 “Development of New Cathodes for Stable and Safer Lithium-Sulfur Batteries”. Магнийевый анод может быть перспективным для источников тока с катодом на основе серы. Заведующая и научный руководитель научно-исследовательской лаборатории химических источников

тока, научный руководитель проекта МОН и проекта НАТО в ДВНЗ УДХТУ
д.х.н., проф. Шембель Е.М.

Литература

- [1] Zhang, R., Ling, Ch., Arbor, A. 2016. *MRS Energy & Sustainability : A Review Journal*. 3, 1. DOI:10.1557/mre.2016.2.
- [2] Canera, P., Gautam, G.S., Hannah, D.C., Malik, R., Liu, M., Gallagher, K.G., Persson, K.A., Cede, G. 2017. *Chem. Rev.* 117, 5, 4287. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00614.
- [3] Mizuno Fuminori, Singh Nikhilendra, Arthur Timothy S., Fanson Paul T., Ramanathan Mayandi, Benmayza Aadil, Prakash Jai, Liu Yi-Sheng, Glans Per-Anders, Guo Jinghua. 2014. *Front energy Reseach*. 2, 1.
- [4] Kim Ju-Sik, Chang Won-Seok, Kim Ryoung-Hee, Kim Dong-Young, Han Dong-Wook, Lee Kyu-Hyoung, Lee Seok-Soo, Doo Seok-Gwang. 2014. *J. Power Sources*, 273, 210.
- [5] Timothy S. Arthur, Per-Anders Glans, Nikhilendra Singh, Oscar Tutusaus, Kaiqi Nie, Yi-Sheng Liu, Fuminori Mizuno, Jinghua Guo, Daan Hein Alsem, Norman J. Salmon, Rana Mohtadi. 2017. *Chem. Mater.* 29, 7183. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01189.
- [6] Jake, T. Herb, Carl, A. Nist-Lund, Craig B. Arnold. 2016. *ACS Energy Lett.* 1, 1227. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00356.
- [7] Adam J Crowe, John L DiMeglio, Kyle K Stringham, Bart M Bartlett. 2017. *J. Phys. Chem. C*. 121, 38, 20613. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06068.
- [8] Se-Young Ha, Yong-Won Lee, Sang Won Woo, Bonjae Koo, Jeom-Soo Kim, Jaephil Cho, Kyu Tae Lee, Nam-Soon Choi. 2014. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6, 4063. dx.doi.org/10.1021/am405619v.
- [9] Dong Young Kim, Younhee Lim, Basab Roy, Young-Gyoon Ryub, Seok-Soo Lee. 2014. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 25789. DOI: 10.1039/c4cp01259c.
- [10] Niya Sa, Nav Nidhi Rajput, Hao Wang, Baris Key, Magali Ferrandon, Venkat Srinivasan, Kristin A. Persson, Anthony K. Burrell, John T. Vaughey. 2016. *RSC Adv.* 6, 113663. DOI: 10.1039/c6ra22816j.
- [11] Tao Gao, Xiao Ji, Singyuk Hou, Xiulin Fan, Xiaogang Li, Chongying Yang, Fudong Han, Fei Wang, Jianjun Jiang, Kang Xu, Chunsheng Wang. 2017. *Adv. Mater.* 1704313. DOI: 10.1002/adma.201704313.
- [12] Song Jaehle, Sahadeo Emily, Noked Malachi, Lee Sang Bok. 2016. *Journal Physical Chemistry Letters*. 7, 1736.
- [13] Tang, S. 2014. *RSC Adv.* 4, 22, 11251.
- [14] Lutz, L., Yin, W., Grimaud, A., Alves Dalla Corte, D., Tang, M., Johnson, L. 2016. *The Journal of Physical Chemistry*. 120, 36, 20068.