



DOI: 10.18721/JEST.25312
УДК 546.3

А.Г. Морачевский, А.А. Попович

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

МАГНИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

В 1990–1991 гг. рядом фирм Японии, США, других стран началось крупномасштабное производство литий-ионных аккумуляторов, в основе которых лежат процессы внедрения (интеркаляции) ионов лития в различные анодные и катодные материалы. Первоначально в качестве анодов служили углеродные материалы со слоистой структурой. В XXI веке опубликовано огромное число исследований, направленных на изучение более эффективных анодных материалов для последующих поколений литий-ионных аккумуляторов, преимущественно на основе кремния, олова, ряда других металлов и сплавов. Достигнут прогресс и в получении более дешевых катодных материалов. Начиная с 2010–2012 гг. опубликовано большое число экспериментальных исследований и обобщающих работ с рекомендациями перезаряжаемых химических источников тока (ХИТ) на основе интеркаляции ионов натрия. Основное преимущество натрий-ионных аккумуляторов заключается в широкой доступности и дешевизне соединений натрия. Природные запасы литийсодержащих руд относительно не велики. Позднее, в последние годы (начиная с 2012 г.) проявляется устойчивый интерес к магний-ионным батареям, к процессам интеркаляции ионов магния.

Ключевые слова: магний-ионные аккумуляторы, гибридные аккумуляторы, анодные и катодные материалы для магний-ионных аккумуляторов.

Ссылка при цитировании:

А.Г. Морачевский, А.А. Попович. Магний-ионные аккумуляторы – новое направление исследований // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. Т. 25, № 3. С. 133–139. DOI: 10.18721/JEST.25312

A.G. Morachevskij, A.A. Popovich

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia

MAGNESIUM BATTERIES: A NEW DIRECTION OF RESEARCH

A number of companies in Japan, the USA and other countries began large-scale production of lithium-ion batteries in 1990-1991, based on incorporation (intercalation) of lithium ions into various anode and cathode materials. Initially, carbon materials with a layered structure served as anodes. In the 21st century, a huge number of studies have been published aimed at studying more efficient anode materials for subsequent generations of lithium-ion batteries, mainly based on silicon, tin, and a number of other metals and alloys. Progress has also been made in obtaining cheaper cathode materials. Starting from 2010–2012, a large number of experimental studies and generalizing works have been published with recommendations for rechargeable chemical current sources (CIT) based on intercalation of sodium ions. The main advantage of sodium-ion batteries is wide availability and low cost of sodium compounds. The natural reserves of lithium-containing ores are relatively small. Later, in recent years (since 2012), a steady interest has been shown in magnesium-ion batteries and in the processes of intercalation of magnesium ions.

Keywords: magnesium-ion batteries, hybrid batteries, anode and cathode materials for magnesium-ion batteries.

Citation:

A.G. Morachevskij, A.A. Popovich, Magnesium batteries: a new direction of research, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology, 25 (03) (2019) 133–139. DOI: 10.18721/JEST.25312

Ранее нами опубликованы краткие сведения обобщающего характера относительно литий-ионных [1] и натрий-ионных [2] аккумуляторов. К числу наиболее информативных обзоров в области литий-ионных аккумуляторов относятся работы [3] (262 ссылки на оригинальные статьи) и [4] (331 ссылка). Ситуация с обзорными работами, касающимися натрий-ионных аккумуляторов рассмотрена нами ранее [2]. К наиболее информативным относятся обзоры [5] (643 ссылки) и [6] (584 ссылки).

Термодинамическому обоснованию выбора анодных материалов для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов посвящены монографии [7, 8].

Каждый из этих двух видов ХИТ имеет свои достоинства и недостатки, они анализируются, неоднократно сопоставляются их энергетические показатели, стоимость [5, 6, 8–0]. Принято считать, что Na-ионные аккумуляторы имеют более низкие эффективность использования электродных материалов и плотность энергии по сравнению с Li-ионными. Наиболее перспективная область применения Na-ионных аккумуляторов – стационарные установки для хранения электроэнергии, где самыми важными факторами являются доступность сырья и низкая его стоимость.

Активные исследования магний-ионных аккумуляторов начались не более десяти лет назад. В опубликованном в 2019 г. обзоре Куанга с соавторами [11] (151 ссылка) суммированы экспериментальные работы в этой области, преимущественно относящиеся к 2012–2018 гг. (82%), из рассмотренных работ 58 опубликованы в 2016–2018 гг. Хотя основное внимание в обзоре [11] уделено катодным материалам (V_2O_5 , MnO_2 , MoS_2 , в меньшей степени TiS_2 , TiO_2 , сера, иод), которые являются традиционными, с точки зрения термодинамики протекающих процессов особенно интересен выбор анодных материалов, в качестве которых фигурируют прежде всего висмут, сурьма, их сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$, олово.

В конце XX в. и в последующие годы активно изучались перезаряжаемые ХИТ с магниевым анодом, интерес к магнию всегда проявлялся. По сравнению с литием и натрием магний имеет значительно более высокую теоретическую емкость на единицу объема: у Mg она $3833 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{cm}^{-3}$, у Li и Na соответственно 2061 и 1128. Удельная емкость ($\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{g}^{-1}$) такова: у Mg 2205, у Li 3861, у Na 1161. Ионные радиусы (нм) равны: у Mg 0,065, у Li 0,065, у Na 0,095. В обзоре Новака с соавторами [12] (135 ссылок) отмечаются большие трудности, связанные с формированием на поверхности магниевых анодов при циклировании в органических растворителях пассивирующей пленки. Поведение магния в апротонных растворителях, катодные материалы для таких ХИТ, достигаемые энергетические показатели рассмотрены в работе [13] (53 ссылки). Проблем с пассивацией магниевых анодов удается избежать переходом к магний-ионным аккумуляторам, основанным на тех же принципах, что Li-ионные и Na-ионные аккумуляторы: ионы магния обратимо внедряются в анодные и катодные материалы. При этом взаимодействие магния с указанными выше анодными материалами сдвигает потенциал анода в область, при которой оксиды магния не могут образовываться. В работе [14] изучены процессы интеркаляции и деинтеркаляции ионов магния (magnesium and demagnesium) с использованием в качестве анодов висмута, сурьмы и их сплавов. Чистые металлы, сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$ получали методом электроосаждения. Лучшие результаты получены с чистым висмутом: после 100 циклов удельная емкость составляла $222 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{g}^{-1}$. Существенно более высокие результаты были достигнуты с использованием наноструктурированных висмутовых электродов [15]. В этом случае обратимая удельная емкость достигала $350 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{g}^{-1}$ ($3430 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{cm}^{-3}$). Аноды очень хорошо, с высокой эффективностью циклировались.

Динамика процессов интеркаляции ионов магния в анодах из олова или висмута с образованием соединений Mg_2Sn или Mg_3Bi_2 описана в работе [16]. Результаты исследований показали, что олово и висмут пригодны для использования их в качестве анодного материала в Mg-ионных батареях, диффузионный барьер незначителен, однако при их сравнении предпочтительнее висмут.

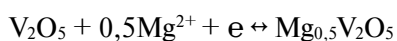
Группой китайских авторов [17] описана полная батарея (full cell) с анодом из наноструктурированного Mg_3Bi_2 , с электролитом, не вызывающим коррозии электродных материалов, и катодом, включающим V_2O_5 , MnO_2 и сложное железацианидное соединение, известное под названием «prussian blue». Отдаваемая батареей удельная емкость при разряде током силой $0,2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ составляет $92 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ с потерей емкости при циклировании $0,06 \%$ за один цикл. Напряжение батареи около 2 В.

Нгуйен и Сонг [18] обстоятельно изучили применение станида магния Mg_2Sn в качестве анодного материала. Теоретическая удельная емкость в этом случае составляет $64 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ активного вещества, потенциал относительно электрода Mg / Mg^{2+} $0,2 \text{ В}$. Авторами подробно описано приготовление Mg_2Sn из порошков чистых компонентов. Анодный материал содержал (в мас. %): Mg_2Sn 80% , углерода в виде сажи 7% , углеродного волокна с удельной поверхностью $24 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ 3% , поливинилиденфторида 10% . Для анода разрядная емкость составляла $270 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В работе изучалась полная батарея с катодом на основе V_2O_5 , сепаратором служило стеклянное волокно, применялись различные электролиты. Испытания проводились при комнатной температуре ($22 \text{ }^\circ\text{C}$), в широком интервале составов при силе тока $8 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$.

Анодный процесс:



Катодный процесс:



Авторы отмечают перспективность дальнейших исследований по применению Mg-ионных аккумуляторов при комнатной температуре.

В работе [19] описана магниевая батарея, которая базируется целиком на органических соединениях: катодным материалом служит политрифениламин, анодный материал – перилен диимид этилен диамин, электролит – раствор перхлората магния в ацетонитриле. Батарея показала достаточную удельную емкость и хорошо циклировалась в интервале температур от $+20$ до $-25 \text{ }^\circ\text{C}$. Емкость составляла $90 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при силе тока $50 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ и уменьшалась до $73 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токовой нагрузке в $1000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$. После 5000 зарядно-разрядных циклов и нагрузке $1000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ сохранялось 88% исходной емкости. На величину емкости влияет температура. При плотности тока $50 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, как уже отмечалось, емкость батареи $90 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, понижение температуры до $0 \text{ }^\circ\text{C}$ снижает емкость до $71 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ емкость 60 и при $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ $58 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. При температуре 0 и $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ увеличение плотности тока с 50 до $500 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ снижает зарядно-разрядную емкость, соответственно, до 59 и $47 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

В последние годы появилось большое число работ, в которых изучаются так называемые «гибридные батареи», т. е. ХИТ, в которых электролит содержит как минимум два иона, участвующих в электродных реакциях. К настоящему времени из числа ХИТ такого типа наибольший интерес проявляется к батареям, электролит в которых содержит одновременно ионы Mg^{2+} и Li^+ , Mg^{2+} и Na^+ , Li^+ и Na^+ . Появление гибридных батарей преследует прежде всего такие цели: частичная замена лития более дешевыми металлами (магнием, натрием), применение более дешевых катодных материалов, повышение энергетических характеристик батарей.

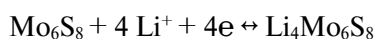
В обзоре группы авторов из США [20] (81 ссылка) рассмотрены исследования переза-

ряжаемых Mg-Li гибридных батарей. Обзор преимущественно содержит ссылки на работы, опубликованные в 2013–2016 гг. включительно (73 %). Mg-Li батареи демонстрируют возможность длительного циклирования с высокой эффективностью. Для батареи с магниевым анодом и катодом на основе Mo₆S₈ могут быть записаны следующие электродные реакции:

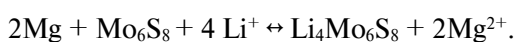
Отрицательный электрод (анод):



Положительный электрод (катод):



Суммарная реакция:



Для гибридной батареи с такими электродами (Mg | Mo₆S₈) после 3000 циклов снижение удельной емкости было незначительным (до 5 %). В качестве катодного материала, способного к обратимой интеркаляции лития относятся также сульфиды титана, железа. Приведем в качестве примера результаты исследования магний-литиевой гибридной батареи [21]. Работа была опубликована позднее обзора [20]. При плотности разрядного тока 100 мА · г⁻¹ удельная емкость составляла 195 мА · ч · г⁻¹ и мало изменялась при циклировании. При плотности тока 200 мА · г⁻¹ после 150 циклов она составляла 107 мА · ч · г⁻¹. При плотности тока 500 мА · г⁻¹ после 800 циклов емкость равнялась 75 мА · ч · г⁻¹. Выделения лития на аноде совместно с магнием с образованием сплава Mg-Li, как правило, не наблюдалось.

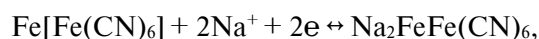
В работе [22] описана Mg-Na гибридная батарея с электролитом, содержащим ионы Mg²⁺ и Na⁺, анодом из магния и с катодом из соединения Fe[Fe(CN)₆], называемого berlin green (берлинская зеленая). Ячейка имела напряжение 2,2 В, обратимую емкость 143 мА · ч · г⁻¹ и такие энергетические харак-

теристики: удельная энергия 135 Вт · ч · кг⁻¹ и удельная мощность 1,67 кВт · кг⁻¹. Применялся сложный электролит, содержащий MgCl₂ и NaAlCl₄. Электродные реакции можно записать следующим образом:

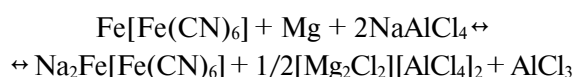
Отрицательный электрод (анод):



Положительный электрод (катод):



Суммарный процесс:

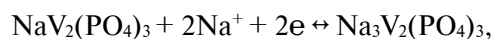


В другой работе, [23], выполненной также в США, изучалась Mg-Na гибридная батарея с более высоким напряжением (2,6 в), что достигалось применением в качестве катодного материала соединения Na₃V₂(PO₄)₃, анод магниевый. Протекающие электродные реакции можно представить в следующем виде:

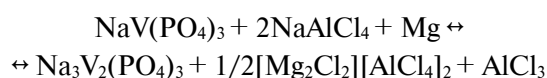
Отрицательный электрод (анод):



Положительный электрод (катод):



Суммарный процесс:



Удельная емкость такой гибридной ячейки около 100 мА · ч · г⁻¹ при хорошей циклируемости.

В заключение этого небольшого обзора отметим, что ХИТ, в которых используются процессы интеркаляции не будут ограничиваться литием, натрием и магнием. Уже появились работы с изучением алюминий-ионных батарей [24, 25]. В перспективе могут также создаваться перезаряжаемые источники тока с участием ионов калия или кальция.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И.** Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока (к 25-летию начала производства литий-ионных аккумуляторов) // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2016. Т. 1, № 238. С. 65–79.
- [2] **Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И.** Перспективные анодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24, № 4. С. 185–195.
- [3] **Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G.** Li-ion battery materials: present and future // *Materials Today*. 2015. Vol. 18, no. 5. С. 252–264.
- [4] **Шиппер Ф., Аурбах Д.** Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор // *Электрохимия*. 2016. Т. 52, № 12. С. 1229–1258.
- [5] **Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K.** Sodium-ion batteries: present and future // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. P. 3529–3614.
- [6] **Скундин А.М., Кулова Т.Д., Ярославцев А.Б.** Натрий-ионные аккумуляторы // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 2. С. 131–174.
- [7] **Морачевский А.Г., Демидов А.И.** Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb) / под ред. А.А. Поповича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 151 с.
- [8] **Морачевский А.Г., Демидов А.И.** Термодинамика и электрохимия сплавов сурьмы с щелочными металлами / под ред. А.А. Поповича. СПб.: Изд-во Политех-Пресс, 2018. 146 с.
- [9] **Palomares V., Serras P., Villaluenga I. Hueso K.B., Carretero-Gonzalez J., Rojo T.** Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 5884–5901.
- [10] **Кулова Т.Д., Скундин А.М.** От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам // *Электрохим. энергетика*. 2016. Т. 16, № 3. С. 122–150.
- [11] **Kuang C., Zeng W., Li Y.** A review of electrode for rechargeable magnesium-ion batteries // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019. Vol. 19. P. 12–25.
- [12] **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.
- [13] **Aurbach D., Weissman I., Cofer Y., Levi E.** Nonaqueous magnesium electrochemistry and its application in secondary batteries // *Chem. Record*. 2003. Vol. 3. P. 61–73.
- [14] **Arthur T. S., Singh N., Matsui M.** Electrodeposited Bi, Sb and Bi_{1-x}Sb_x alloys as anodes for Mg-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2012. Vol. 16. P. 103–106.
- [15] **Shao Y., Gu M., Li X., Nie Z., Zuo P., Li G., Liu T., Xiao J., Cheng Y., Wang C., Zhang J.-G., Liu J.** Highly reversible Mg insertion in nanostructured Bi for Mg-ion batteries // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. P. 255–260.
- [16] **Jin W. Li Z., Wang Z., Fu Y.Q.** Mg ion dynamics in anode materials of Sn and Bi for Mg-ion batteries // *Mater. Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 182. P. 167–172.
- [17] **Tan Y.-H., Yao W.-T., Zhang T., Ma T., Lu L.-L., Zhou F., Yao H.-B., Yu S.-N.** High voltage magnesium-ion battery enabled by nanocluster Mg₃Bi₂ alloy anode in noncorrosive electrolyte // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12. № 6. P. 5856–5865.
- [18] **Nguyen D.-T., Song S.-W.** Magnesium stannide as a high-capacity anode for Mg-ion batteries // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 368. P. 11–17.
- [19] **Lu D. Liu H., Huang T., Xu Z. Ma L., Yang P., Qiang P., Zhang F., Wu D.** Magnesium-ions organic secondary Battery // *J. Mater. Chem. A*. 2018. Vol. 6. P. 17297–17302.
- [20] **Cheng Y., Chang H.J., Dong H., Choi D., Srenkle V.L. Liu J., Yao Y., Li G.** Rechargeable Mg-Li hybrid batteries: status and challenges // *J. Mater. Res*. 2016. Vol. 31. № 20. P. 3125–3141.
- [21] **Minella C.B., Gao P., Zhao-Karger Z., Die-mant T., Behm R.J., Fichtner M.** Lithium-magnesium hybrid battery with vanadium oxychloride as electrode material // *Chemistry Select*. 2017. Vol. 2. P. 7558–7564.
- [22] **Dong H., Li Y., Liang Y., Li G., Sun C.-J., Ren Y., Lu Y., Yao Y.** A magnesium-sodium hybrid battery with high operating voltage // *Chem. Commun.* 2016. Vol. 52. P. 8263–8265.
- [23] **Li Y., An Q., Cheng Y., Liang Y., Ren Y., Sun C.-J., Dong H., Tang Z., Li G., Yao Y.** A high-voltage rechargeable magnesium-sodium hybrid battery // *Nano Energy*. 2017. Vol. 34. P. 188–194.
- [24] **Jayaprakash N., Das S.K., Archer L.A.** The rechargeable aluminium-ion battery // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 12610–12612.
- [25] **Das S.K., Mahapatra S., Lahan H.** Aluminium-ion batteries: developments and challenges // *J. Mater. Chem. A*. 2017. Vol. 5. P. 6347–6357.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МОРАЧЕВСКИЙ Андрей Георгиевич – доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: andrey.morachevsky@gmail.com

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – доктор технических наук директор ИММиТ Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого

E-mail: popovicha@mail.ru

Статья поступила в редакцию: 22.08.2019

REFERENCES

- [1] **A.G. Morachevskiy, A.A. Popovich, A.I. Demidov**, *Primeneniye litiya, yego splavov i soyedineniy v khimicheskikh istochnikakh toka (k 25-letiyu nachala proizvodstva litiy-ionnykh akkumulyatorov)*, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology, 1 (238) (2016) 65–79.
- [2] **A.G. Morachevskiy, A.A. Popovich, A.I. Demidov**, *Perspektivnyye anodnyye materialy dlya natriy-ionnykh akkumulyatorov*, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology, 24 (4) (2018) 185–195.
- [3] **N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin**, *Li-ion battery materials: present and future*, *Materials Today*, 18 (5) (2015) 252–264.
- [4] **F. Shipper, D. Aurbakh**, *Proshloye, nastoyashcheye i budushcheye litiy-ionnykh akkumulyatorov: kratkiy obzor*, *Elektrokhimiya*, 52 (12) (2016) 1229–1258.
- [5] **J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun**, *Sodium-ion batteries: present and future*, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3529–3614.
- [6] **A.M. Skundin, T.D. Kulova, A.B. Yaroslavtsev**, *Natriy-ionnyye akkumulyatory*, *Elektrokhimiya*, 54 (2) (2018) 131–174.
- [7] **A.G. Morachevskiy, A.I. Demidov**, *Termodinamika splavov litiya s elementami podgruppy ugleroda (S, Si, Ge, Sn, Rb). Pod red. A.A. Popovicha*. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2016.
- [8] **A.G. Morachevskiy, A.I. Demidov**, *Termodinamika i elektrokhimiya splavov surmy s shchelochnymi metallami*. Pod red. A.A. Popovicha. SPb.: Izd-vo Politekhn-Press, 2018.
- [9] **V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez, T. Rojo**, *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems*, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 5884–5901.
- [10] **T.L. Kulova, A.M. Skundin**, *Ot litiy-ionnykh k natriy-ionnym akkumulyatoram*, *Elektrokhim. energetika*, 16 (3) (2016) 122–150.
- [11] **C. Kuang, W. Zeng, Y. Li**, *A review of electrode for rechargeable magnesium-ion batteries*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19 (2019) 12–25.
- [12] **P. Novak, R. Imhof, O. Haas**, *Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries – a competitive alternative to lithium?* *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 351–367.
- [13] **D. Aurbach, I. Weissman, Y. Cofer, E. Levi**, *Nonaqueous magnesium electrochemistry and its application in secondary batteries*, *Chem. Record*, 3 (2003) 61–73.
- [14] **T.S. Arthur., N. Singh, M. Matsui**, *Electrodeposited Bi, Sb and Bi_{1-x}Sb_x alloys as anodes for Mg-ion batteries*, *Electrochem. Commun.* 16 (2012) 103–106.
- [15] **Y. Shao, M. Gu, X. Li, Z. Nie, P. Zuo, G. Li, T. Liu, J. Xiao, Y. Cheng, C. Wang, J.-G. Zhang, J. Liu**, *Highly reversible Mg insertion in nanostructured Bi for Mg-ion batteries*, *Nano Lett.* 14 (2014) 255–260.
- [16] **W. Jin, Z. Li, Z. Wang, Y.Q. Fu**, *Mg ion dynamics in anode materials of Sn and Bi for Mg-ion batteries*, *Mater. Chemistry and Physics*, 182 (2016) 167–172.
- [17] **Y.-H. Tan, W.-T. Yao, T. Zhang, T. Ma, L.-L. Lu, F. Zhou, H.-B. Yao, S.-N. Yu**, *High voltage magnesium-ion battery enabled by nanocluster Mg₃Bi₂ alloy anode in noncorrosive electrolyte*, *ACS Nano*, 12 (6) (2018) 5856–5865.
- [18] **D.-T. Nguyen, S.-W. Song**, *Magnesium stannide as a high-capacity anode for Mg-ion batteries*, *J. Power Sources*, 368 (2017) 11–17.
- [19] **D. Lu, H. Liu, T. Huang, Z. Xu, L. Ma, P. Yang, P. Qiang, F. Zhang, D. Wu**, *Magnesium-ions organic secondary Battery*, *J. Mater. Chem. A.* (2018) 6 17297–17302.
- [20] **Y. Cheng, H.J. Chang, H. Dong, D. Choi, V.L. Srenkle, J. Liu, Y. Yao, G. Li**, *Rechargeable Mg-Li hybrid batteries: status and challenges*, *J. Mater. Res.*, 31 (20) (2016) 3125–3141.
- [21] **C.B. Minella, P. Gao, Z. Zhao-Karger, T. Diemant, R.J. Behm, M. Fichtner**, *Lithium-*

magnesium hybrid battery with vanadium oxychloride as electrode material, *Chemistry Select*, 2 (2017) 7558–7564.

[22] H. Dong, Y. Li, Y. Liang, G. Li, C.-J. Sun, Y. Ren, Y. Lu, Y. Yao, A magnesium-sodium hybrid battery with high operating voltage, *Chem. Commun*, 52 (2016) 8263–8265.

[23] Y. Li, Q. An, Y. Cheng, Y. Liang, Y. Ren, C.-J. Sun, H. Dong, Z. Tang, G. Li, Y. Yao, A high-voltage

rechargeable magnesium-sodium hybrid battery, *Nano Energy*, 34 (2017) 188–194.

[24] N. Jayaprakash, S.K. Das, L.A. Archer, The rechargeable aluminium-ion battery, *Chem. Commun*, 47 (2011) 12610–12612.

[25] S.K. Das, S. Mahapatra, H. Lahan, Aluminium-ion batteries: developments and challenges, *J. Mater. Chem. A.*, 5 (2017) 6347–6357.

THE AUTHORS

MORACHEVSKIJ Andreii G. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: andrey.morachevsky@gmail.com

POPOVICH Anatolii A. – *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*

E-mail: popovicha@mail.ru

Received: 22.08.2019