

# Магний-воздушная батарея повышенной мощности для заряда свинцово-кислотных и литий-ионных аккумуляторов

А. З. Жук, Г. Е. Беляев, Т. И. Бородина, Е. А. Киселева, Е. И. Школьников,  
В. Н. Туганов и Г. Е. Вальяно

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва  
125412, Россия

E-mail: kanna787@mail.ru

Статья поступила в редакцию 9 ноября 2023 г.

**Аннотация.** Магний-воздушные топливные элементы обладают высокой теоретически достижимой плотностью энергии. Использование экологически чистого солевого электролита и доступных, серийно выпускаемых магниевых сплавов обуславливает технико-экономическую эффективность, безопасность и простоту эксплуатации Mg-воздушных батарей. Однако практическое применение Mg-воздушных батарей ограничено из-за поляризации магниевых анодов и низкой фарадеевской эффективности. В данном исследовании мы изучили возможность создания Mg-воздушной батареи повышенной мощности с солевым электролитом. В конструкции Mg-воздушной батареи использованы инженерные решения, разработанные для Al-воздушной батареи со щелочным электролитом. Для увеличения удельной мощности магний-воздушной батареи предложено снизить ее внутреннее сопротивление за счет использования концентрированного электролита NaCl. Исследовались разрядные характеристики промышленного магниевых сплава МА2-2 (российский аналог сплава AZ31) в электролите NaCl с концентрацией 3,5, 10 и 15 масс.% при плотностях тока 40–120 мА/см<sup>2</sup>. Применение пятнадцатипроцентного водного раствора NaCl обеспечило увеличение мощности в 1,8 раза относительно батареи с электролитом — 3,5 масс.% NaCl. Также было изучено влияние на разрядные характеристики анодного сплава небольшой добавки в электролит сульфосалициловой кислоты. Проведено сравнение энергетических характеристик Mg-воздушной батареи с характеристиками Al-воздушной батареи со щелочным электролитом. <https://doi.org/10.33849/2024108>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Металло-воздушные батареи (Al–воздух, Zn–воздух и Mg–воздух) могут успешно использоваться в качестве слаботочных источников питания длительно действия, аварийных и резервных источников питания с неограниченным сроком хранения, а также в качестве зарядных устройств для аккумуляторных батарей. Магний-воздушные батареи (МВБ) имеют высокие теоретически достижимые плотность энергии и напряжение. Экологически чистый солевой электролит в сочетании с доступными магниевыми сплавами определяет приемлемую технико-экономическую эффективность, безопасность и простоту эксплуатации Mg-воздушных источников тока. С другой стороны, при использовании коммерчески доступных анодов на основе Mg имеют место проблемы, связанные с высокой скоростью саморазряда и образованием пассивирующих пленок. В результате снижаются запас энергии, напряжение и ток разряда. Вследствие этого Mg-воздушные источники тока обычно считаются менее привлекательными, чем их Al-воздушные и Zn-воздушные аналоги, хотя в последних используются агрессивные щелочные электролиты и дорогие специализированные анодные сплавы [1, 2].

В данной работе мы рассмотрели конструкцию Mg-воздушной батареи повышенной мощности с солевым электролитом. В качестве анода использовался доступный и экологически чистый коммерческий магниевый сплав. При анализе возможных энергетических характеристик предложенной МВБ были учтены технические решения, апробированные при создании воздушно-алюминиевой батареи ОИВТ РАН [1]. Предполагалось, что МВБ должна обладать достаточными запасом энергии и мощностью для применения в качестве аварийно-

го и/или резервного источника, а также в качестве зарядного устройства для свинцово-кислотных и литий-ионных аккумуляторов емкостью 50–100 А·ч.

В последнее время значительное количество исследований посвящено проблеме улучшения разрядных характеристик магниевых анодов. Весьма информативные обзоры этих исследований представлены в работах [3–5]. Для повышения эффективности магниевых анодов применяют различные легирующие элементы (Al, Li, Pb, Sn, Ca, Ga, In и редкоземельные элементы), иногда в сочетании с интенсивной пластической деформацией. Показано, что сплавы Mg с мелкими, равномерно распределенными включениями интерметаллидов являются перспективными материалами для высокоэффективных анодов [6, 7]. Подчеркнем, что в большинстве случаев исследования проводились при низких (1–10 мА/см<sup>2</sup>) плотностях тока. Высокие анодный КПД (более 80%) и удельная емкость (до 2100 мАч/г) достигнуты для анодов из сплавов Mg–Li–Al и Mg–Ca–In [8, 9]. Результаты, полученные при малых плотностях тока, полезны при разработке слаботочных источников питания. Для разработки более мощных Mg-воздушных батарей эти результаты невозможно применить напрямую. При больших плотностях тока анодный потенциал существенно снижается, скорость коррозии увеличивается (имеет место отрицательный дифференц-эффект). Кинетика формирования пассивирующей пленки на поверхности анода может существенно измениться. Увеличение плотности тока может сопровождаться также увеличением потерь напряжения в электролите и поляризацией катода. Значительно меньшее число работ посвящено исследованию разрядных характеристик магниевых анодов и Mg-воздушных батарей при более высоких плотностях тока — более 30–40 мА/см<sup>2</sup>.

Впечатляющие результаты были получены для сплавов серии АП65 (Mg–Al–Pb) [10–12]. При плотности тока  $150 \text{ мА/см}^2$  и фарадеевском КПД 81.7% была достигнута удельная мощность около  $80 \text{ мВт/см}^2$ . Добавки церия и лантана в исходный сплав АП65 позволили повысить удельную мощность до  $90\text{--}100 \text{ мВт/см}^2$ . К сожалению, наличие свинца в сплавах Mg–Al–Pb делает продукты реакции электрохимического окисления подобных материалов потенциально опасным для окружающей среды.

Сплавы серии АТ (Mg–Al–Sn) также позволяют получать высокие (до  $150 \text{ мА/см}^2$ ) плотности тока. Использование литейного сплава АТ61 после его дополнительной термической или механической обработки позволило получить максимальную удельную мощность около  $90 \text{ мВт/см}^2$  при фарадеевском КПД более 70% [13]. Следует отметить, что без термомеханической обработки удельная мощность и фарадеевский КПД этих сплавов оказались заметно ниже [14]. Анодный сплав Mg–Li–Al–Ce–Y–Zn был исследован в работе [15]. В качестве исходного материала авторы использовали коммерческий сплав AZ31. Была получена пиковая плотность мощности  $92 \text{ мВт/см}^2$  при эффективности Фарадея 75%. В работе [16] был исследован анодный сплав Mg–1Bi–0.5Ca. Максимальная мощность составила  $86 \text{ мВт/см}^2$  при фарадеевском КПД около 75%. В [17] исследовались экструдированные сплавы серии TZQ (Mg–Sn–Zn–Ag). Максимальная удельная мощность составила около  $90 \text{ мА/см}^2$  при фарадеевском КПД около 70%. Можно сделать вывод, что дополнительно легированные магниевые сплавы серий LA/LAZ, AP, AT, AZ и TZQ обладают вполне удовлетворительными разрядными характеристиками, позволяя получить максимальную удельную мощность  $80\text{--}90 \text{ мВт/см}^2$  при фарадеевском КПД более 70%.

Обычно полагают, что при легировании положительный эффект достигается за счет образования в сплаве интерметаллических микровключений, повышающих электрохимическую активность анодного материала без существенного снижения коррозионной стойкости [4]. Однако следует отметить, что практическое применение специализированных дорогостоящих анодных сплавов принципиально ограничено до тех пор, пока их производство не достигнет промышленной стадии. Это, в свою очередь, означает, что при использовании специализированных сплавов исчезает одно из главных преимуществ Mg-воздушных батарей — доступность и относительно низкая стоимость материала анода.

Коммерческие сплавы Mg привлекательны благодаря своей доступности и стабильному химическому составу. В частности, значительное количество работ посвящено исследованию сплавов серии AZ (Mg–Al–Zn). AZ31, AZ61 и AZ91. В настоящее время эти сплавы используются многими авторами для сравнения с новыми, более эффективными анодными материалами. Важными преимуществами сплавов серии AZ являются их доступность, относительная дешевизна и хорошие разрядные характеристики. Например, сплав AZ31 позволяет получить максимальную мощность  $50\text{--}60 \text{ мВт/см}^2$  при эффективности использования  $60\text{--}65\%$  [13, 15]. Этот сплав серийно выпускается в виде листов толщиной несколько миллиметров и сможет успешно конкурировать со специализированными анодными сплавами,

особенно если его разрядные характеристики будут улучшены хотя бы на  $10\text{--}15\%$ .

Второй подход, используемый для улучшения характеристик Mg-воздушных батарей, — это выбор подходящего электролита [18, 19]. Показано, что путем настройки значения pH электролита, состоящего из насыщенного водного раствора LiCl, MgCl<sub>2</sub>, можно снизить коррозию, регистрируемую по скорости выделения водорода. Эти результаты получены при низких значениях плотности анодного тока —  $0.5\text{--}20$  микроампер. Также установлено, что взаимодействие ионов Cl<sup>−</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2−</sup> с Mg приводит к высоким скоростям коррозии, тогда как ионы NO<sub>3</sub><sup>−</sup> или NO<sub>2</sub><sup>−</sup> не способствуют коррозии в такой степени, как хлориды. Причина высокой коррозионной стойкости Mg в щелочном растворе связана с образованием пленки Mg(OH)<sub>2</sub> на поверхности магниевых сплавов. Однако слишком толстая пленка Mg(OH)<sub>2</sub> замедляет реакцию анода, что приводит к снижению анодного потенциала. Поэтому применение электролитов на основе LiCl, MgCl<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> не дает никаких практических преимуществ.

К настоящему времени наиболее популярным электролитом для Mg-воздушных батарей является раствор 3.5 масс.% NaCl в воде. Предполагается, что использование морской воды (концентрация соли в ней близка к трем процентам) значительно уменьшит вес батареи, тем самым способствуя высокой плотности энергии. Если, конечно, морская вода доступна. Поскольку использование традиционных ингибиторов коррозии в качестве добавок к электролиту 3.5 масс.% NaCl не привело к существенному улучшению энергетических характеристик, было предложено использовать в качестве добавок сильные комплексообразователи Mg<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> [20–22]. В частности, было показано, что на Mg-воздушных батареях с микролегированным Mg–Ca анодом и добавками комплексообразователя могут быть получены напряжение элемента 1.85 В и максимальная плотность энергии  $3.0 \text{ кВтч/кг}$  [22]. Следует подчеркнуть, что отличные разрядные характеристики предложенных комбинаций электролита и материала анода были получены при малых плотностях тока (менее  $10 \text{ мА/см}^2$ ).

Значительно меньшее число работ было посвящено изучению характеристик магниевых анодов в концентрированных растворах NaCl [4, 5]. В то же время есть основания полагать, что использование концентрированного ( $\sim 15$  масс.% NaCl) электролита может обеспечить существенное увеличение удельной мощности Mg-воздушных аккумуляторов. Во-первых, зависимость электросопротивления раствора NaCl от концентрации имеет минимум при 15 масс.%. Во-вторых, хлорид-ионы являются активаторами растворения магниевых анодов. В связи с этим увеличение концентрации хлорид-ионов способствует разрыхлению оксидной пленки на поверхности анода, т.е. освобождению поверхности и ускорению анодных процессов. Здесь следует отметить, что разрыхление пассивирующей пленки может привести к одновременному увеличению скорости коррозии, что характерно для отрицательного дифференциального эффекта [4]. Удивительно, но в доступной литературе практически отсутствует информация о разрядных характеристиках промышленных Mg-сплавов в 15%-ном электролите NaCl при плотностях тока выше  $40 \text{ мА/см}^2$ .

В работе [23] были исследованы образцы технически чистого магния в 14%-ном электролите NaCl. Измерения проводились при плотности тока до 160 мА/см<sup>2</sup>. К сожалению, авторы [23] не привели данных о фарадеевской эффективности анода.

В работе [24] были измерены параметры коррозии сплава AZ31 в 8% растворе NaCl с различными концентрациями CeN<sub>3</sub>O<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O. Сведения о разрядных характеристиках исследованного топливного элемента в статье не представлены. В работе [25] разрядные характеристики сплавов AZ31 и AZ61 исследовались в электролитах с концентрациями 7–18 масс.% NaCl. Измерения проводились до плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>. Фарадеевский КПД можно оценить в 60–65%. Резюмируя все вышеизложенное, можно заключить, что подробные сведения о разрядных характеристиках Mg-воздушных батарей с электролитом 15 масс.% NaCl и анодами из коммерческих сплавов серии AZ (Mg–Al–Zn) при токах выше 40 мА/см<sup>2</sup> в литературе отсутствуют.

Целью данной работы являлось исследование разрядных характеристик серийно выпускаемого сплава MA2-2 (российский аналог магниевое сплава AZ31) в качестве анода для Mg-воздушной батареи с водным электролитом 15 масс.% NaCl. Измерения проводились при плотностях тока до 120 мА/см<sup>2</sup>. В исследование также включены результаты для электролитов 3,5, 10% NaCl и электролита 15% NaCl с добавкой сильного комплексообразующего соединения — сульфосалициловой кислоты.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материала анода был выбран магниевый сплав MA2-2 (Mg–Al–Zn). Сплав MA2-2 является российским аналогом хорошо изученного сплава AZ31. Сплав MA2-2 выпускается Всероссийским институтом легких сплавов (Москва, Россия). Химический состав сплава MA2-2 был определен с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, X-2 Thermo Scientific, США). Сравнение химических составов сплавов MA2-2 и AZ31 представлено в таблице 1.

Поляризационные и коррозионные характеристики анодного сплава исследовались в трехэлектродной ячейке [27] с объемом электролита 75 мл. Аноды имели рабочую площадь 8 см<sup>2</sup>. Температуру анода поддерживали на уровне 300 °С с помощью термостата. Полимерная пленка электрически изолировала обратную сторону анода от воды термостата. Противоэлектрод представлял собой диск из никелевой сетки. Потенциал анода измеряли относительно электрода сравнения Ag|AgCl [27], который был подключен к ячейке через солевой мостик и подведен к поверхности анода с помощью капилляра Луггина [27]. Рабочая поверхность каждого анода была отполирована наждачной бумагой с зернистостью 1200. Перед измерениями анод погружали в электролит на 5 минут. Измерения проводились при трех концентрациях водного электролита: 3,5, 10 и 15 масс.% NaCl, а также в 15% электролите NaCl с добавками 0.003 и 0.012 М сульфосалициловой кислоты (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S). Электролит готовили из химически чистых реактивов марки и дистиллированной воды. Равновесный коррозионный потенциал сплава MA2-2 измерялся в потенциодинамическом режиме в диапазоне от –1.8

до –1.4 В. Скорость развертки составляла 1 мВ/с. Зависимости анодного потенциала от плотности тока определяли методом линейной вольтамперметрии в диапазоне плотности тока 0–120 мА/см<sup>2</sup>. Скорость развертки составляла 1.25 мА/с. Для электрохимических измерений использовался потенциостат Autolab PGSTAT302N. Скорость выделения водорода измеряли расходомером газа RRG-12 (BLM Synergy). Электрохимические и газовые измерения расхода были синхронизированы. Плотность тока коррозии рассчитывали по скорости выделения водорода. Ток коррозии и фарадеевский КПД (kF) рассчитывали по показаниям расходомера по формулам:

$$Jc = \frac{z \cdot F}{S} \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot \frac{dV}{dt}, \quad (1)$$

$$kF = Ja / (Jc + Ja), \quad (2)$$

где  $Ja$ ,  $Jc$  — плотности анодного и коррозионного тока,  $dV/dt$  — скорость выделения водорода,  $p$  — давление,  $T$  — температура,  $S$  — площадь анода,  $z$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — постоянная Фарадея,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Для определения вольт-амперных характеристик использовались модельные Mg-воздушные топливные элементы (ТЭ) с исходными межэлектродными зазорами 5 и 8 мм. Величины зазора выбирались в соответствии с величиной межэлектродного зазора в Al-воздушной батарее [1] в начале и в конце разряда. Анодом модельной батареи служил диск площадью 8 см<sup>2</sup> и толщиной 3.5 мм. В качестве катода использовался газодиффузионный электрод собственного производства [1]. Объем электролита в ячейках с зазором 5–8 мм составлял 4 и 6.4 мл соответственно. Продолжительность каждого эксперимента с модельными ТЭ составляла 600 с. Для рентгеноструктурного анализа продуктов реакции использовался дифрактометр Smart Lab SE Rigaku (CuK $\alpha$ -излучение, шаг 0.02 градуса). Идентификацию фаз и количественный фазовый анализ проводили с использованием программного обеспечения Rigaku Integrated PDXL (версия 2.0). СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) и ЭДС (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) анализы проводились на сканирующем электронном микроскопе NOVA NanoSem 650. Микроскопический и качественный ЭДС-анализы поверхностей образцов проводились в отраженных электронах, с использованием кольцевого детектора, позволяющего получить композиционный контраст на негладких поверхностях. Поверхности анода исследовались в двух состояниях: 1) с несмытыми продуктами реакции; 2) со смытыми продуктами реакции. Продукты реакции смывали слабым раствором смеси уксусной, лимонной и щавелевой кислот. Концентрация раствора подбиралась таким образом, чтобы не происходило видимого взаимодействия магния с раствором. Для минимизации эффектов зарядки электронным зондом образцы с неотмытыми продуктами реакции покрывали слоем графита толщиной ~20–30 нм в вакуумной установке JEE-420. На образцы со смытыми продуктами реакции электропроводящее покрытие не наносилось.

Таблица 1. Химический состав сплавов МА2-2 и AZ31.

	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ca
МА2-2	95.95–97.5	2-2.5	0.7-1.2	0.15-0.35	0.014	0.00042	0.0006	n/a	<ПО*
AZ31 (ASTM B90) [26]	97	3.1	0.73	0.25	0.005	0.05	n/a	0.02	0.0014

\*меньше порога обнаружения.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Электрохимические измерения

На рисунке 1 представлены результаты измерения равновесного потенциала коррозии сплава МА2-2 при трех концентрациях электролита — 3.5, 10 и 15 масс.% NaCl. Значение коррозионного потенциала МА2-2 при концентрации электролита 3.5 масс.% NaCl для сплава МА2-2 близко к полученному ранее для сплава AZ31 [8, 24]. При увеличении концентрации электролита от 3.5 до 15% равновесный потенциал коррозии изменяется от  $-1.48$  до  $-1.55$  В. Таким образом, сплав МА2-2 обладает наибольшей электрохимической активностью при концентрации электролита 15 масс.% NaCl. При этом ток коррозии увеличивается и, соответственно, несколько снижается коррозионная стойкость сплава.

Зависимости анодного потенциала и плотности тока коррозии от плотности анодного тока при трех концентрациях NaCl показаны на рисунке 1(б, в). При плотностях тока менее  $60 \text{ mA/cm}^2$  анодные потенциалы в 3.5 масс.% электролита NaCl имеют самые низкие значения. В этом случае ток коррозии также имеет наименьшее значение. Другими словами, в 3.5 масс.% электролита NaCl, при плотностях тока менее  $60 \text{ mA/cm}^2$  сплав МА2-2 демонстрирует наименьшую анодную (рисунок 1(б)) и коррозионную активность (рисунок 1(в)). Анодные потенциалы и токи коррозии имеют близкие значения в области больших анодных токов при всех концентрациях электролита. Во всех случаях ток коррозии не превышает  $38 \text{ mA/cm}^2$ . В электролите NaCl с концентрацией 15 масс.% фарадеевский КПД увеличивается с 65.5% при  $40 \text{ mA/cm}^2$  до 74% при  $100 \text{ mA/cm}^2$ . На рисунках 1(г, д)), показаны вольтамперные характеристики и зависимости удельной мощности от плотности тока модельного магний-воздушного ТЭ. Максимальная удельная мощность  $70 \text{ мВт/см}^2$  достигается в 15% электролите при плотности тока около  $100 \text{ mA/cm}^2$ . При плотностях тока  $80\text{--}100 \text{ mA/cm}^2$  напряжение топливного элемента с электролитом 15 масс.% NaCl на 0.4 В выше, чем с концентрацией 3.5 масс.% NaCl, а мощность больше в 1.8 раза.

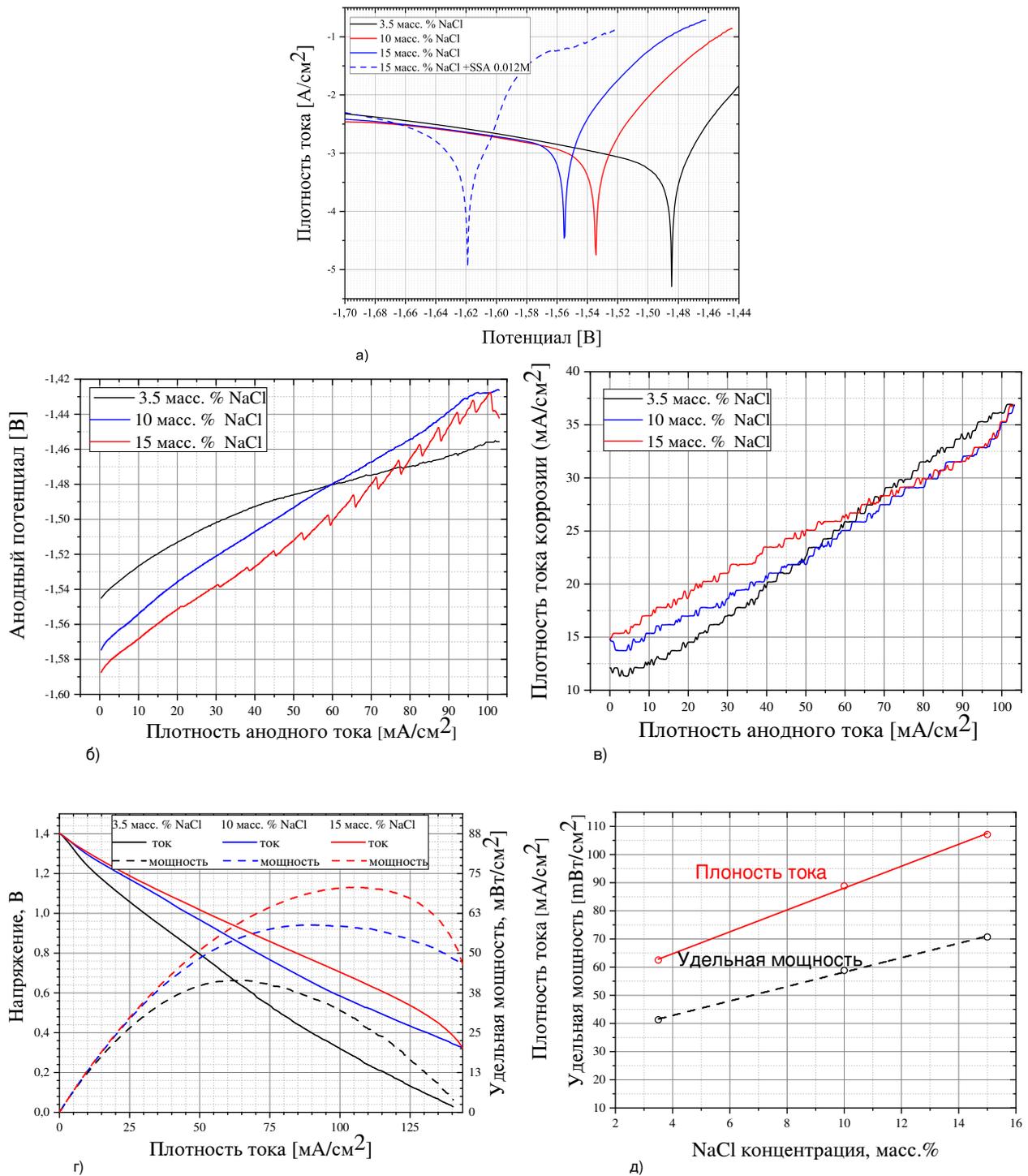
Фарадеевский КПД известных анодных магниевых сплавов обычно не превышает 50–70%, а максимальный достигнутый к настоящему времени фарадеевский КПД составляет около 85% [3–5]. Результаты наших измерений показывают, что сочетание сплава МА2-2 и 15% водного раствора NaCl позволяет добиться значительного увеличения удельной мощности топливного элемента при сохранении приемлемого (более 70%) фарадеевского КПД. Таким образом достигается удельная мощность характерная для специализированным анодных сплавов. Конечно, удельная мощность для сплава МА2-2 на 20% ниже мощности, полученной для лучших образцов специализированных анодных сплавов —

$80\text{--}90 \text{ мВт/см}^2$  [10–17]. Однако, этот недостаток компенсируется доступностью и существенно более низкой стоимостью сплава, выпускаемого серийно.

Ранее авторы работы [21] исследовали влияние 15 сильных комплексообразователей на разрядные характеристики магниевого анода в водном электролите 0.5% NaCl. По их данным, сильные комплексообразователи способны эффективно активировать магниевый анод и обеспечивать более высокий анодный потенциал. Положительный эффект добавки связывают с образованием растворимых комплексов с ионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Уменьшение концентрации добавок в электролите приводит к повышению фарадеевской эффективности и небольшому снижению анодного потенциала. В работе [21] исследовался магний технической чистоты в сильно разбавленном солевом электролите 0.5% NaCl. Среди рассмотренных авторами [21] комплексообразующих добавок наиболее привлекательной с точки зрения эффективности и доступности является сульфосалициловая кислота —  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ .

В данной работе мы оценили влияние добавки сульфосалициловой кислоты (SSA) в 15% раствор NaCl на разрядные характеристики сплава МА2-2. Эксперименты проводились при двух концентрациях SSA — 0.003 и 0.012 М. Оказалось, что добавка SSA действительно увеличивает анодный потенциал на начальной стадии разряда (см. рисунок 2(а, в)). Этот эффект проявляется примерно до разряда  $100 \text{ C/cm}^2$ . Однако по мере развития разряда положительный эффект исчезает и значения анодных потенциалов в электролитах с добавкой SSA и без нее принимают близкие значения. На начальной стадии разряда ток коррозии также увеличивается и коррелирует с изменением анодных потенциалов (см. рисунок 2(б, г)). Как и следовало ожидать, токи коррозии тем выше, чем выше значения анодных потенциалов.

На рисунке 3 показаны фотографии поверхностей анода после разрядов до 70 и до  $120 \text{ Кл/см}^2$  в электролитах различного состава. Верхняя часть слоя продуктов реакции представляет собой бело-серый малоплотный пенообразный материал. Нижний, прилегающий к аноду слой, представляет собой темный, более плотный слой. После высыхания верхний слой превращается в белый порошок, который легко отделяется от анода. Нижний слой сохраняет темный цвет и может быть удален только травлением или механической обработкой поверхности анода. После разряда до  $70 \text{ Кл/см}^2$  отчетливо видны различия в состоянии поверхности анодов, обработавших в разных электролитах. Низкоплотный бело-серый слой гидроксида на анодах, разряженных в электролит с добавками SSA, фрагментирован в большей степени. После разряда до  $120 \text{ Кл/см}^2$  различия в состоянии поверхности анода практически незаметны.

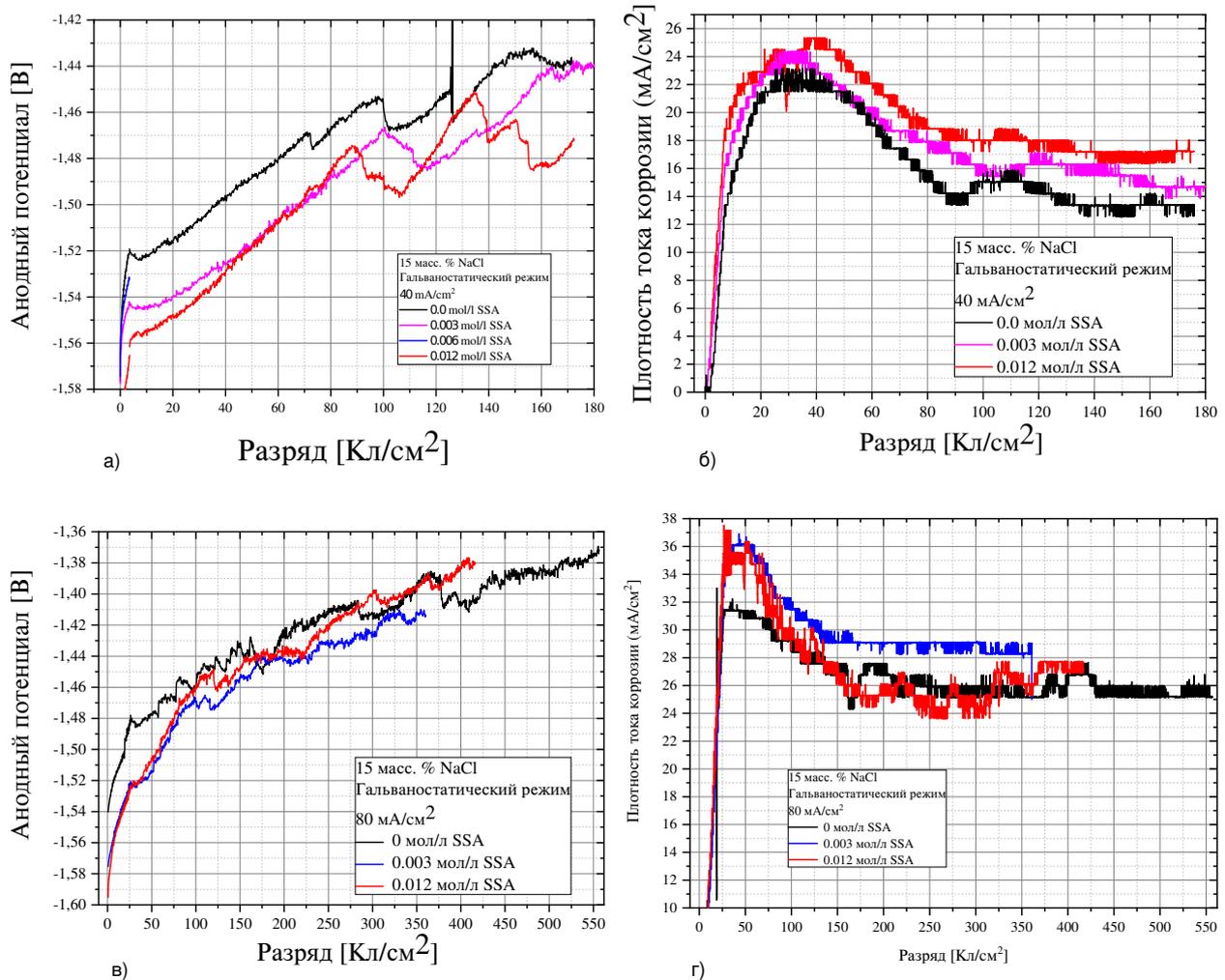


**Рисунок 1.** (а) — измерения равновесного потенциала коррозии сплава МА2-2 для концентраций электролита 3,5, 10, 15 масс.% NaCl и 15% NaCl + 0,012 М сульфосалициловой кислоты. (б) — зависимость анодного потенциала от плотности анодного тока; (в) — зависимость плотности тока коррозии от плотности анодного тока; (г) — вольт-амперные кривые и зависимость удельной мощности от плотности анодного тока; (д) — максимальная удельная мощность и плотность тока при максимальной удельной мощности в зависимости от концентрации электролита.

### 3.2. Исследования микроструктуры поверхности анодов

Влияние комплексообразующей добавки на фазовый состав и морфологию пассивирующей пленки исследовалось методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Дифракцион-

ные спектры продуктов реакции окисления сплава (пассивирующей пленки) в электролитах с добавкой SSA и без нее практически одинаковы. В основе материала две фазы — гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  (31%) и хлорид натрия NaCl (45%). Гидроксид магния представлен двумя модификациями — рентгеноаморфной и



**Рисунок 2.** Гальваностатический разряд сплава МА2-2 при различных составах электролита. (а) — анодный потенциал при плотности анодного тока 40 мА/см<sup>2</sup>; (б) — плотность тока коррозии при плотности анодного тока 40 мА/см<sup>2</sup>; (в) — анодный потенциал при плотности анодного тока 80 мА/см<sup>2</sup>; (г) — плотность тока коррозии при плотности анодного тока 80 мА/см<sup>2</sup>.

мелкодисперсной кристаллической. Рентгеноаморфная компонента дает в спектре размытые гало ( $2\theta = 33\text{--}42$  градуса), см. рисунок 4. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) мелкодисперсной модификации  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  составляет 7 нм. Хлорид натрия хорошо кристаллизуется и имеет среднюю ОКР не менее 100 нм. В состав материала также входят три фазы оксихлорида магния:  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  тетрагидрат тригидрохлорида магния (22%), гексагидрат хлорита магния  $\text{Mg}(\text{ClO}_2)_2\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  (0.5%) и  $\text{Mg}_{10}\text{Cl}_2(\text{OH})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1.5%). Следует подчеркнуть, что добавка 0.012 M SSA приводит к уменьшению среднего размера ОКР  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Морфология поверхности анода исследовалась после разряда до 300 Кл/см<sup>2</sup>. Микрофотографии поверхностей анода представлены на рисунке 5. Морфология поверхности анода с несмытыми продуктами реакции и со смытыми продуктами реакции представлена на рисунке 5(а,б)) соответственно. Анализ изображения показывает, что обработка поверхности анода не позволяет полностью смыть продукты реакции. Однако удаление значительной части мелких частиц с поверхности анода

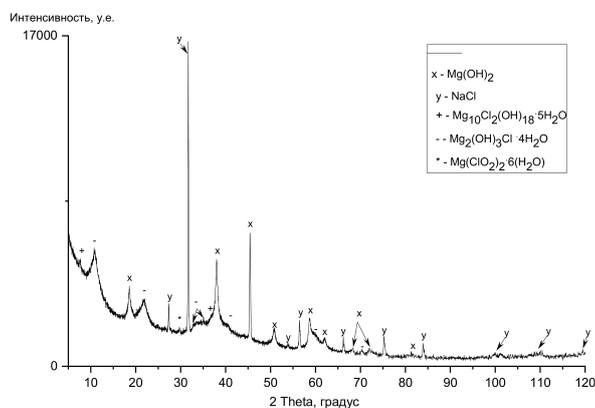
позволяет увидеть картину коррозии, характеризующуюся наличием сети трещин и коррозионных пор — рисунок 5(б)). ЭДС-спектр демонстрирует наличие на всех исследуемых поверхностях магния и кислорода. Следует подчеркнуть, что после анодного разряда в электролите без добавки SSA во многих поверхностных трещинах наблюдается значительно больше зон с продуктами реакции в виде ламелей (рисунок 5(в)), чем в образцах, разряженных в электролите с добавкой SSA — рисунок 5(г)). ЭДС-анализ фиксирует Mg, Cl и O в этих ламелях — рисунок 5(е)).

### 3.3. Влияние сульфосалициловой кислоты на разрядные характеристики Mg-воздушной батареи

Влияние сильных комплексообразователей  $\text{Mg}^{2+}$  в качестве добавок к электролитам с концентрацией NaCl 0.5–3.5 масс.% на разрядные характеристики МВБ подробно изучалось авторами [20–22, 28, 29]. Показано, что добавление  $\text{Mg}^{2+}$ -комплексообразователей (тирона, нитрилтриуксусной кислоты, сульфосалициловой кислоты и др.) в водный электролит NaCl позволяет снизить скорость переосаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на поверхно-

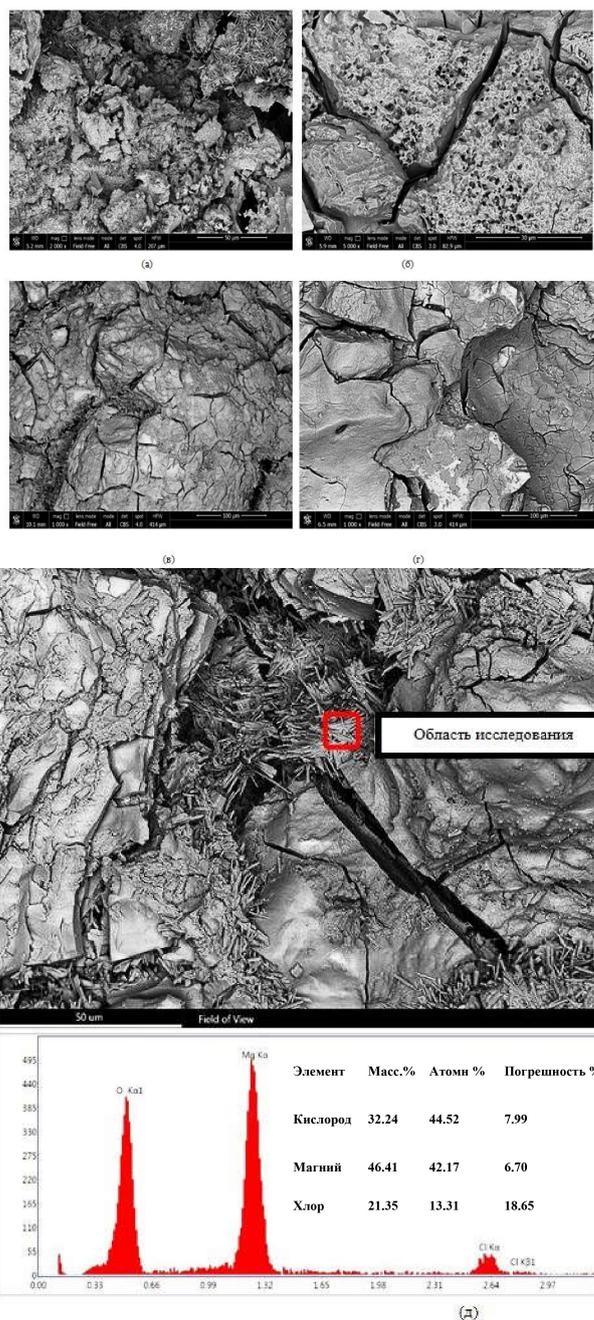


**Рисунок 3.** Фотографии поверхностей анода после разряда до  $70 \text{ C/cm}^2$  (а, б, в) и  $120 \text{ C/cm}^2$  (г, д, е) в разных электролитах. (а), (г) – 15% NaCl без SSA; (б), (д) – 15% NaCl + 0.003 М SSA; (в), (е) – 15% NaCl + 0.012 М SSA.



**Рисунок 4.** Рентгеновский спектр продуктов реакции. Диффузные гало наблюдаются между  $2\theta$ , равным 33 и 42 градусам.

сти анода, тем самым увеличивая анодный потенциал. При этом скорость коррозии возрастает. Наши эксперименты также показали, что добавка сульфосалициловой кислоты в электролит приводит к увеличению анодного потенциала, сопровождающемуся некоторым снижением фарадеевского КПД. В наших опытах это явление регистрировалось на начальной стадии разряда (см. рисунок 2(а,в)). Хорошо видно (см. рисунок 3), что на начальной стадии разряда в электролитах с добавками SSA верхняя часть гидроксидных слоев фрагментирована в большей степени. Результаты исследования морфологии поверхности анода показывают, что в электролите без добавки SSA в трещинах на поверхности анода наблюдается значительно больше зон с продуктами реакции в виде ламелей (рисунок 5 (в)), чем на поверхности анодов, разряженных в электролите с добавкой SSA (рисунок 5 (г)). ЭДС-анализ фиксирует в этих ламелях Mg, Cl и O – рисунок 5 (е). Можно предположить, что продукты реакции выпадают в электролит в виде ламелей. Эти ламели состоят из  $\text{Mg(OH)}_2$  и оксихлорида магния. SEM-анализ показывает, что добавление SSA уменьшает количество ламелей на поверх-



**Рисунок 5.** Микрофотографии поверхностей анода после разряда при  $40 \text{ mA/cm}^2$  и контролируемом уровне pH. (а) – поверхность анода с продуктами реакции, испытание в электролите без добавки SSA; (б) – поверхность анода с частично смывными продуктами реакции; (в) – поверхность анода с частично смывными продуктами реакции, электролит без добавки SSA; (г) – поверхность анода с частично смывными продуктами реакции, электролит с добавкой 0.012 М SSA; (д) – ЭДС-анализ колоний ламелей в трещинах.

ности анода. Рентгенографический анализ показывает, что добавление SSA приводит к уменьшению среднего размера ОКР  $\text{Mg(OH)}_2$  и  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, можно предположить, что наличие в электролите SSA предотвращает переосаждение продуктов реакции (образование ламелей) и замедляет рост кристаллов осадка на поверхности анода. Добавка сульфосалициловой кислоты в электролит приводит к увеличению анодного потенциала сплава на начальной стадии разряда

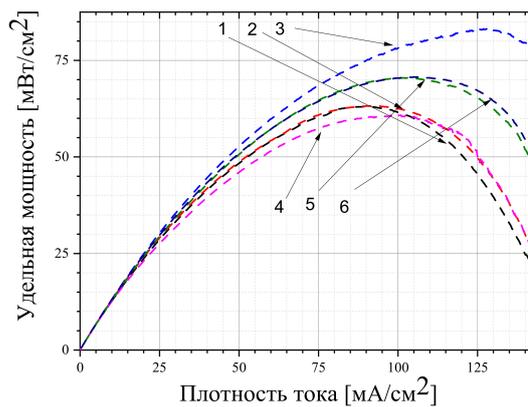
(рисунок 2(а,в)). Когда pH электролита в ходе разряда начинает возрастать, этот эффект исчезает и начинают происходить медленные колебания потенциала.

Ранее медленные колебания потенциала магниевых анодов на глубокой стадии разряда наблюдались авторами работы [28, 30]. Мы предполагаем, что колебания напряжения являются следствием периодического изменения активной площади анодов, которые происходят в процессе периодического накопления и отрыва продуктов реакции. Слой продуктов реакции периодически разрушается пузырями водорода, выделяющегося в процессе коррозии магния. Водород накапливается в полостях внутри пассивирующей пленки, а затем прорывается сквозь нее, частично обнажая поверхность анода (рисунок 3(з-е)). С увеличением толщины пассивирующей пленки увеличивается и объем областей накопления водорода. В результате частота колебаний потенциала уменьшается, а их амплитуда увеличивается.

Резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что в начале разряда добавка SSA активно взаимодействует с Mg и продуктами реакции на поверхности анода. Из-за этого пассивирующая пленка формируется медленнее, чем в чистом электролите NaCl. По мере развития разряда толщина пассивирующей пленки постепенно увеличивается. Вступая в реакцию с кислотой, пленка гидроксида нейтрализует активирующую добавку, уменьшая поступление последней на поверхность анода. Прилегающая к магнию плотная часть пассивирующей пленки перестает растворяться, анодный потенциал падает, снижается скорость коррозии. За счет уменьшения скорости выделения водорода и увеличения толщины слоя гидроксида магния изменяется скорость “самоочистки” (отделения пассивирующей пленки) анода. Процесс последовательного накопления/отделения пассивирующей пленки обуславливает медленные колебания потенциала анода. Можно было бы заключить, что добавление сульфосалициловой кислоты в электролит не приводит к улучшению разрядных характеристик воздушно-магниевого аккумулятора. Однако, нами было обнаружено, что небольшая добавка SSA влияет на исходное состояние поверхности анода, существенно уменьшая зависимость характеристик разряда от ее исходного состояния — рисунок 6(а,б)). Таким образом, добавление в электролит сульфосалициловой кислоты позволяет стабилизировать работу Mg-воздушного аккумулятора в начале разряда без дополнительной обработки поверхностей анода.

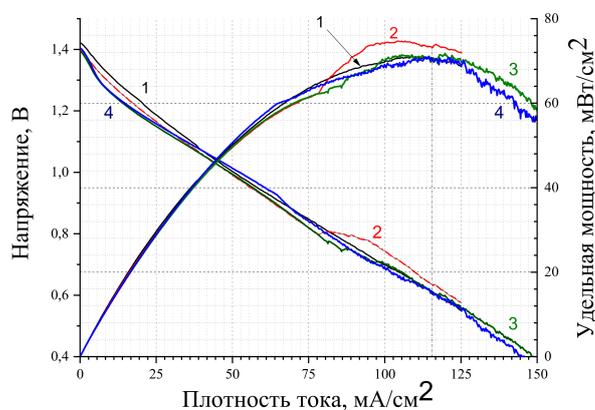
### 3.4. Mg-воздушная и Al-воздушная батареи

Сравним основные характеристики воздушно-алюминиевой батареи со щелочным электролитом с расчетными характеристиками Mg-воздушной батареи с анодом из сплава MA2-2 и электролитом 15% NaCl + 0.003M SSA. Для оценки характеристик МББ были использованы результаты представленных выше измерений и геометрические размеры Al-воздушной батареи. Предполагается, что магниевые аноды представляют собой пластины размером 100×200×3.7 мм. При плотности тока 80 мА/см<sup>2</sup> фарадеевский КПД сплава MA2-2 составляет 75% (рисунок 2(з)). Тогда заряд батареи с учетом полного растворения анодов составит 210 А·ч. При плотности тока разряда 80 мА/см<sup>2</sup> среднее напряжение за время полного разряда оцени-



а)

(а)



б)

(б)

**Рисунок 6.** Зависимость удельной мощности и напряжения от плотности тока при различном исходном состоянии анода. (а) Электролит — 15% NaCl. 1 — новый анод (отшлифован наждачной бумагой 1200); 2 — второй эксперимент с тем же анодом; 3 — третий эксперимент с тем же анодом после короткого замыкания батареи в течение 10 с; 4 — тот же анод после промывки поверхности дистиллированной водой; 5 — тот же анод, второе измерение; 6 — тот же анод, третье измерение. (б) Электролит — 15% NaCl+0.003 M SSA. 1 — новый анод; 2 — второе измерение с тем же анодом после короткого замыкания батареи в течение 10 с; 3 — третий эксперимент с тем же анодом; 4 — тот же анод после промывки поверхности дистиллированной водой.

вается в 14 В. Средняя мощность — 450 Вт. Пиковая мощность в начале разряда — 630 Вт при 16.5 В.

Для оценки расхода электролита были проведены эксперименты на модельном ТЭ с начальным межэлектродным зазором 8 мм при плотности тока 90 мА/см<sup>2</sup>. В процессе разряда напряжение ТЭ постепенно уменьшалось от 0.75 до 0.6 В в течение 1.2 ч, а затем снижалось до нуля в течение 17 мин. Оценка расхода электролита к моменту начала быстрого падения напряжения дает 130 А·ч/л. В таблице 2 сравниваются характеристики воздушно-алюминиевых и магниевых-воздушных батарей.

Как и следовало ожидать, по удельным энергетическим характеристикам Mg-воздушные батареи существенно уступают своим Al-воздушным аналогам.

**Таблица 2.** Основные характеристики Mg-воздушной и Al-воздушной батареи.

Параметр	Al-воздушная батарея	Mg-воздушная батарея
Материал анода	Al 99.995 + 0.4 In	Mg MA2-2
Состав водного электролита	32% NaOH + 0.015% Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	15% NaCl + 0.003 M C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S · H <sub>2</sub> O
Емкость, А час	580	210
Средняя мощность, кВт	1.4	0.63
Масса батареи, кг	50	57

Однако, учитывая безопасность эксплуатации и доступность расходных материалов, Mg-воздушные батареи могут в некоторых случаях успешно конкурировать с Al-воздушными и Zn-воздушными батареями. Например, при использовании в качестве стационарного аварийного источника питания или источника зарядки аккумуляторов умеренные удельные характеристики МВБ вряд ли будут иметь решающее значение.

Необходимо отметить еще одно обстоятельство, касающееся металл-воздушных батарей со щелочными (NaOH, KOH) электролитами. Содержащаяся в воздухе углекислота, попадая вместе с кислородом в активный слой газодиффузионного катода, взаимодействует с водным раствором щелочи. При этом внутри активного слоя образуются соли (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Эти соли имеют низкую растворимость и могут накапливаться на поверхности катализатора. Достигая значительных размеров (до 2–3 мм), кристаллы соли повреждают катоды, сокращая ресурс их работы. В солевом электролите карбонизация катода не происходит.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены разрядные и коррозионные характеристики промышленного магниевое сплава MA2-2 (Mg–Al–Zn) в 3.5, 10 и 15 масс.% растворе NaCl. Показано, что использование электролита с 15 масс.% NaCl позволяет почти в два раза увеличить удельную мощность батареи относительно батареи электролита с 3.5 масс.% NaCl. Использование электролитов на основе концентрированных растворов NaCl для снижения внутреннего сопротивления батареи, приводит к значительному увеличению удельной мощности батареи. Фарадеевский КПД сплава MA2-2 при плотностях тока 60–100 мА/см<sup>2</sup> оказалась более 70%. В качестве добавки к электролиту использовали сульфосалициловую кислоту — комплексообразователь Mg<sup>2+</sup>. Изучено влияние добавки на коррозионное сопротивление и разрядные характеристики сплава MA2-2 при плотности тока до 100 мА/см<sup>2</sup>. Подобранные добавки снижают скорость образования пассивирующей пленки на поверхности анода, обеспечивая более высокую анодную активность на начальном этапе разряда. Добавление сульфосалициловой кислоты в электролит не приводит к улучшению разрядных характеристик Mg-воздушной батареи при большой глубине разряда. Вместе с тем небольшая добавка кислоты существенно снижает зависимость

разрядных характеристик батареи от исходного состояния поверхности анода. Проведено сравнение энергетических характеристик воздушно-алюминиевой батареи со щелочным электролитом и воздушно-магниевой батареи с соевым электролитом. Энергетические характеристики МВБ существенно уступают Al-воздушным аналогам. Однако экологическая безопасность МВБ, относительная дешевизна и доступность расходных материалов позволяет надеяться, что для ряда применений использование Mg-воздушных батарей будет предпочтительнее, чем их Al-воздушных и Zn-воздушных аналогов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ilyukhina A V, Kleymenov B V and Zhuk A Z 2017 *Journal of Power Sources* **342** 741–749
2. Sun Y, Liu X, Jiang Y, Li J, Ding J, Hu W and Zhong C 2019 *Journal of Materials Chemistry A* **7** 18183–18208
3. Zhang T, Tao Z and Chen J 2014 *Materials Horizons* **1** 196–206
4. Tong F, Wei S, Chen X and Gao W 2021 *Journal of Magnesium and Alloys* **9** 1861–1883
5. Chen X, Liu X, Le Q, Zhang M, Liu M and Atrens A 2021 *Journal of Materials Chemistry A* **9** 12367–12399
6. Wang N, Mu Y, Xiong W, Zhang J, Li Q and Shi Z 2018 *Corrosion Science* **144** 107–126
7. Liu X, Xue J and Liu S 2018 *Materials and Design* **160** 138–146
8. Ma Y, Li N, Li D, Zhang M and Huang X 2011 *Journal of Power Sources* **196** 2346–2350
9. Deng M, Wang L, Höche D, Lamaka S V, Jiang P, Snihirova D, Scharnagl N and Zheludkevich M L 2020 *Journal of Power Sources* **472** 228528–228539
10. Wang N, Wang R, Peng C, Peng B, Feng Y and Hu C 2014 *Electrochimica Acta* **149** 193–205
11. Feng Y, Lei G, He Y, Wang R and Wang X 2018 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **28** 2274–2286
12. Wu Y, Wang Z, Liu Y, Li G, Xie S, Yu H and Xiong H 2018 *International Journal of Electrochemical Science* **13** 10325–10338
13. Xiong H, Yu K, Yin X, Dai Y, Yan Y and Zhu H 2017 *Journal of Alloys and Compounds* **708** 652–661
14. Xiong H, Zhu H, Luo J, Yu K, Shi C, Fang H and Zhang Y 2017 *Journal of Materials Engineering and Performance* **26** 2901–2911
15. Wang N, Wang R, Feng Y, Xiong W, Zhang J and Deng M 2016 *Corrosion Science* **112** 13–24
16. Cheng S M, Cheng W L, Gu X J, Yu H, Wang Z F, Wang H X and Wang L F 2020 *Journal of Alloys and Compounds* **823** 153779–153789
17. Gu X J, Cheng W L, Cheng S M, Yu H, Wang Z F, Wang H X and Wang L F 2020 *Journal of The Electrochemical Society* **167** 020501–020512
18. Winther-Jensen B, Gaadingwe M, Macfarlane D R and Forsyth M 2008 *Electrochimica Acta* **53** 5881–5884
19. Sathyanarayana S and Munichandraiah N 1981 *Journal of Applied Electrochemistry* **11** 33–39
20. Deng M, Wang L, Vaghefinazari B, Xu W, Feiler C, Lamaka S V, Höche D, Zheludkevich M L and Snihirova D 2021 *Energy Storage Materials* **43** 238–247
21. Vaghefinazari B, Höche D, Lamaka S V, Snihirova D and Zheludkevich M L 2020 *Journal of Power Sources* **453** 227880–227891
22. Wang L, Snihirova D, Deng M, Vaghefinazari B, Lamaka S V, Höche D and Zheludkevich M L 2020 *Journal of Power*

- Sources* **460** 228106–228118
23. Li W, Li C, Zhou C, Ma H and Chen J 2006 *Angewandte Chemie – International Edition* **45** 6009–6012
  24. You X, Zhang X, Yu C, Chen Y, Li H, Hou Y, Tian L, Yang N and Xie G 2023 *Journal of Rare Earths* **41** 1418–1423
  25. Hamlen R P, Jerabek E C, Ruzzo J C and Siwek E G 1969 *Journal of The Electrochemical Society* **116** 1588–1592
  26. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6707> [date of access: 25.01.2023]
  27. Zhuk A Z, Sheindlin A E, Kleymenov B V, Shkolnikov E I and Lopatin M Y 2006 *Journal of Power Sources* **157** 641–649
  28. Li Q, Xiong W, Li H, Li Z, Yu M, Li J, Liu L, Wang L, Wang J, Yu S and Liu E 2022 *SSRN Electronic Journal* 161914–161923
  29. Lamaka S V, Vaghefinazari B, Mei D, Petrauskas R P, Höche D and Zheludkevich M L 2017 *Corrosion Science* **128** 224–240
  30. Liu X and Xue J 2019 *Energy* **189** 116314–116322