

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГНИЯ В МЕТАЛЛО-ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРАХ\*

***Р.К. Костанян<sup>1</sup>, Г.Г. Карамян<sup>2</sup>, Г.А. Мартоян<sup>1</sup>,  
В.И. Сачков<sup>3</sup>, М.А. Казарян<sup>4</sup>***

<sup>1</sup>ООО НПО «Экоатом»

д. 1, ул. Аданаи, Ереван, 0082, Республика Армения  
тел.: +374 91 27-57-51; e-mail: martoian@yahoo.com

<sup>2</sup>Институт химической физики НАН Армении  
д. 5/2, ул. П. Севака, Ереван, 0014, Республика Армения  
тел.: +374 94 10-36-47, e-mail: gagik\_karam@yahoo.com

<sup>3</sup>Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова, Томский государственный университет

д. 1, Новособорная пл., Томск, 634050, Россия  
тел.: +7 (3822) 53-35-77; e-mail: itc@spti.tsu.ru

<sup>4</sup>Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН  
д. 53, Ленинский проспект, Москва, 119991, Россия  
тел.: +7 (499) 135-42-64; e-mail: postmaster@lebedev.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.19-21.052-061

Заключение совета рецензентов: 12.04.18 Заключение совета экспертов: 10.05.18 Принято к публикации: 01.06.18

В работе обсуждалась перспективность использования металло-воздушных электрохимических источников тока, в частности, преимущества применения магния в качестве анода. Анализировались способы повышения эффективности анода, электролита и катода. Приведены сравнительные электрохимические характеристики, эффективность, преимущества и доступность различных металлов, применяемых в качестве анода. Вместе с тем анализировался ряд проблем, характерных для металло-воздушных источников тока, и пути их преодоления. Рассматривались методы снижения стоимости получения магния путем регенерации побочного продукта реакции – гидроксида магния на основе новой технологии (ООО «ЭКОАТОМ», Армения).

Ключевые слова: металло-воздушные батареи; магниевый анод; гидроксид магния; технология переработки.

## THE PROSPECTS OF MAGNESIUM APPLICATION IN THE METAL-AIR ELECTROCHEMICAL GENERATORS

***R.K. Kostanyan<sup>1</sup>, G.G. Karamyan<sup>2</sup>, G.A. Martoyan<sup>1</sup>, V.I. Sachkov<sup>3</sup>, M.A. Kazaryan<sup>4</sup>***

<sup>1</sup>Sci.-Ind. ECOATOM, LLC

1 Adanai St., Yerevan, 0082, Republic of Armenia  
tel.: +374 91 275751, e-mail: martoian@yahoo.com

<sup>2</sup>Institute of Chemical Physics of NAS of Armenia  
5/2 P. Sevak St., Yerevan, 0014, Republic of Armenia  
tel.: +374 94 103647, e-mail: gagik\_karam@yahoo.com

\* Костанян Р.К., Карамян Г.Г., Мартоян Г.А., Сачков В.И., Казарян М.А. Перспективы использования магния в металло-воздушных электрохимических генераторах // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2018;(19-21):52-61.

<sup>3</sup>SFTI, Tomsk State University  
Novosobornaya Sq., Tomsk, 634050, Russia  
tel.: +7 (3822) 53 35 77, e-mail: itc@spti.tsu.ru

<sup>4</sup>P.N. Lebedev Physical Institute  
53 Leninskiy Av., Moscow, 119991, Russia  
tel.: +7 (499) 135 42 64, e-mail: postmaster@lebedev.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.19-21.052-061

Referred 12 April 2018 Received in revised form 10 May 2018 Accepted 1 June 2018

The paper discusses the prospects of using metal-air electrochemical current sources, in particular the advantages of using magnesium as an anode. The methods for increasing the efficiency of the anode, electrolyte and cathode are analyzed. Moreover, the paper presents the comparative electrochemical characteristics of various metals used as an anode, their effectiveness, advantages, and availability. At the same time, this research considers a number of problems that are specific to metal-air current sources and ways to overcome them. We discuss the methods for reducing the cost of magnesium production and utilization of the by-product of the reaction – magnesium hydroxide based on a new technology (ECOATOM, LLC; Republic of Armenia).

Key words: metal-air batteries; magnesium anode; magnesium hydroxide; processing technology.



Рафаэл Каренович Костянян  
Rafayel Kostanyan

**Сведения об авторе:** аспирант НПО «ЭКОАТОМ», Армения.

**Образование:** Армянский государственный технологический университет, магистр (2010 г.).

**Область научных интересов:** химические технологии; электрохимия.

**Публикации:** 10.  
h-index 9, Scopus 9, РИНЦ 10, WoS 9.

**Information about the author:** Ph.D. Student, SPA "ECOATOM", LLC; Republic of Armenia.

**Education:** Armenian State University of Technology, Master Degree, 2010.

**Research interests:** chemical technology; electrochemistry.

**Publications:** 10.



Гагик Гургенович Карамян  
Gagik Karatyan

**Сведения об авторе:** канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Института химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении.

**Образование:** Ереванский государственный университет, физический факультет (1970 г.).

**Область научных интересов:** переработка концентратов горных пород; электрохимические источники тока; возобновляемая энергетика; экология.

**Публикации:** 90.

**Information about the author:** Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Institute of Chemical Physics after A.B. Nalbandyan of Nat. Acad. Sci. of Armenia.

**Education:** Yerevan State University, Physical Faculty, 1970.

**Research interests:** processing of rock concentrates; electrochemical current sources; renewable energy; ecology.

**Publications:** 90.



Гагик Ашотович Мартоян  
Gagik Martoyan

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, НПО «Экоатом», Армения.

**Образование:** Ереванский государственный университет, физический факультет (1975 г.).

**Область научных интересов:** переработка жидких радиоактивных отходов; возобновляемая энергетика; экология.

**Публикации:** 157.

**Information about the author:** Ph.D. in Chemistry, SPA Ecoatom, Armenia.

**Education:** Yerevan State University, Physical Faculty, 1975.

**Research interests:** processing of liquid radioactive waste; renewable energy; ecology.

**Publications:** 157.





Мишик Айразатович  
Казарян  
Mishik Kazaryan

**Сведения об авторе:** д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН.

**Образование:** Московский физико-технический институт (1970 г.).

**Область научных интересов:** физика лазеров и их применение; физическая оптика.

**Публикации:** 600.

*h*-index: 12

**Information about the author:** D.Sc. in Physics and Mathematics, Leading Researcher, Physical Institute named after P. N. Lebedev RAS.

**Education:** Moscow Institute of Physics and Technology, 1970.

**Research interests:** laser machining of composite materials.

**Publications:** 600.



Виктор Иванович Сачков  
Viktor Sachkov

**Сведения об авторе:** д-р хим. наук, ведущий лабораторией, Томский государственный университет.

**Образование:** Томский государственный университет (1995 г.).

**Область научных интересов:** лазерная технология; нанотехнологии; химическая кинетика.

**Публикации:** 120.

*h*-index: 4

**Information about the author:** D.Sc. in Chemistry, Head of Laboratory, Tomsk State University.

**Education:** Tomsk State University, 1995.

**Research interests:** laser technology; nanotechnology; chemical kinetics.

**Publications:** 120.



## 1. Введение

Армения не имеет ресурсов нефти и газа, поэтому развитие возобновляемых источников энергии, включая как традиционные, так и нетрадиционные, является неотложной задачей для страны. Помимо использования традиционных видов возобновляемых источников энергии (солнца, ветра и воды), актуальным является и применение недорогих электрохимических генераторов тока. Во всем мире большое внимание уделяется металло-воздушным источникам тока (МВИТ) – экологически чистым и не требующим подзарядки батареям. Фактически МВИТ являются первичными источниками тока, в которых в качестве анода используются такие металлы, как Li, Al, Mg, Zn, Fe; а в качестве электролита – щелочи или водный раствор NaCl с различными добавками. МВИТ – это источники электроэнергии двойного назначения, которые могут применяться как резервный источник питания для осветительных приборов, бытовой теле- и радиоаппаратуры, средств связи, различного электроинструмента, а также для нужд ВПК: электропитание приборов обеспечения стрельбы артиллерии, переносных радиостанций спутниковой связи, дронов, автономного электропитания оборудования, приборов и военной техники, зарядки аккумуляторов в полевых условиях. Соответственно, МВИТ используются там, где нет других источников электрической энергии.

Принцип работы металло-воздушных источников тока основан на протекании электрохимической реакции между кислородом воздуха, электролитом и металлом. Особенностью механически перезаряжаемых батарей является применение нерасходуемых положительных электродов (воздушных катодов),

обеспечивающих электрохимическое использование кислорода из воздуха, и расходуемых, многократно заменяемых (картриджных) металлических анодов, которые восстанавливают электрическую емкость источника тока, что аналогично зарядке аккумулятора, но эта замена осуществляется за несколько минут вместо 10 ÷ 15 ч электрической зарядки обычного аккумулятора.

МВИТ не содержат вредных и ядовитых веществ и не представляют опасности для людей и окружающей среды как при работе, так и при утилизации. По условиям эксплуатации модули относятся к устройствам, работающим под наблюдением потребителя. При работе МВИТ может выделяться водород (при саморазряде анода, а также вследствие отрицательного дифференц-эффекта) – от 0,01 г до 0,04 г на 1 Вт/ч вырабатываемой электрической энергии. Залитый электролитом модуль желательно эксплуатировать на открытом воздухе, в вентилируемом или хорошо проветриваемом помещении. Не разрешается использовать и хранить залитый модуль во взрывоопасных средах, а также вблизи открытого огня на расстоянии менее 1 м. Не рекомендуется размещать подключаемую радио- и телевизионную аппаратуру над модулем. Для обеспечения нормальной работы модуля не рекомендуется закрывать верхнюю часть модуля полиэтиленовой пленкой или другим материалом, препятствующим свободному газообмену.

МВИТ также включает в себя периферические компоненты (насосы, вентиляторы, теплообменники, систему удаления гидроокиси и пр.).

Цель данной работы заключается в анализе возможностей, преимуществ и проблем, связанных с металло-воздушными, в частности, магниевовоздушными источниками электроэнергии. Впер-



вые представлен разработанный (ООО «Экоатом») метод регенерации продукта реакции – гидроксида магния с получением металлического магния, кото-

рый позволяет существенно снизить его стоимость, а значит, и стоимость электрохимического магниево-воздушного генератора.

Список обозначений	
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
<i>E</i>	Электрический потенциал
<i>Индексы верхние</i>	
0	Стандартный электродный потенциал (при <i>E</i> )
<i>Индексы нижние</i>	
общ	Общая
<i>Аббревиатуры</i>	
ТНФ	Тетрагидрофуран
МВИТ	Металло-воздушный источник тока

## 2. Теоретический анализ

### 2.1. Свойства и преимущества магния

Среди различных металлов, используемых в МВИТ, магний обладает рядом преимуществ:

1. Энергоэффективность в два раза выше, чем у водорода, и в полтора раза выше, чем у углерода.
2. Электрическую энергию можно получить прямым преобразованием химической энергии магниевого топлива посредством воздушно-магниевого и водно-магниевого элементов.
3. По содержанию в земной коре запасы магния практически неисчерпаемы, и их намного больше, чем запасов углерода. Основными твердыми сырьевыми материалами магния являются доломит и ультраосновные породы, такие как оливин и серпентинит, большие запасы которых имеются также в Армении. В океанах, морях и соленых озерах содержится около 1 017 т магния.
4. Продукт электрохимической реакции в МВИТ с магниевыми анодами – гидроокись магния – является не только экологически безвредным, но и полезным, например с точки зрения медицины, веществом. Кроме того, окись магния, в частности, является основным сырьем для огнеупорных материалов (повышают энергоэффективность за счет снижения потерь тепла в печах), специальных цементов, наполнителей полимеров, красок и т.д.

### 2.2. Электрохимические свойства магния

Магний имеет отрицательный нормальный электродный потенциал  $-2,37$  В (относительно стандартного водородного электрода) [1], который является более отрицательным, чем у алюминия ( $-2,31$  В) и цинка ( $-1,25$  В) [1, 2]. Таким образом, магниевый анод может теоретически демонстрировать высокую активную мощность разряда. В то же время магний обладает теоретической фарадеевской эффективностью  $2\ 205$  мА·ч/г, которая ниже, чем у лития ( $3\ 862$  мА·ч/г) и алюминия ( $2\ 980$  мА·ч/г) [1], но значительно выше, чем у цинка ( $820$  мА·ч/г) [2]. Низкий удельный вес магния обеспечивает высокую

объемную и весовую мощность и плотность энергии в электрохимических устройствах. Если в растворе вместе с магнием находится какой-либо другой металл (в качестве катода) с более положительным электрохимическим потенциалом, то между электродами образуется разность электрических потенциалов и генерируется ток. Первые батареи на основе магния были разработаны в 1940-х гг. для удовлетворения потребностей оборонной промышленности. Существуют также следующие активные системы: Mg/AgCl, Mg/CuCl, Mg/Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, Mg/PbCl<sub>2</sub>.

### 2.3. Металло-воздушные топливные элементы (батареи)

Металло-воздушные батареи – это компактные и потенциально недорогие источники тока, или полупроводниковые элементы по аналогии с водородно-кислородными топливными элементами, в которых токообразующими агентами являются электроны и ионы водорода, генерируемые при диссоциации молекулы водорода на аноде по реакции  $H_2 \rightarrow 2e + 2H^+$ , где расходуемым материалом является газообразный водород. В случае металла токообразующей реакцией является его электролитическая диссоциация, например,  $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$ . При этом расходуемым материалом является металлический магний, а продуктом реакции – гидроксид магния.

Конструктивно батарея состоит из последовательно соединенных элементов. На рис. 1 представлена одна из возможных конфигураций элемента, который состоит из проницаемых для воздуха электродов, расположенных в боковых стенках коробчатой камеры, и металлического анода, вставляемого между ними. На боковых гранях или в корпусе батареи имеются отверстия для доступа воздуха к катодам. Сверху батарея закрывается крышкой. В процессе разряда в электролите накапливаются продукты реакции, требующие удаления, для чего необходима периодическая промывка водой и замена электролита. МВИТ можно использовать также в «буферном» режиме, когда источник тока подсоединяется параллельно к аккумулятору, к которому уже подключен какой-либо потребитель электроэнергии.



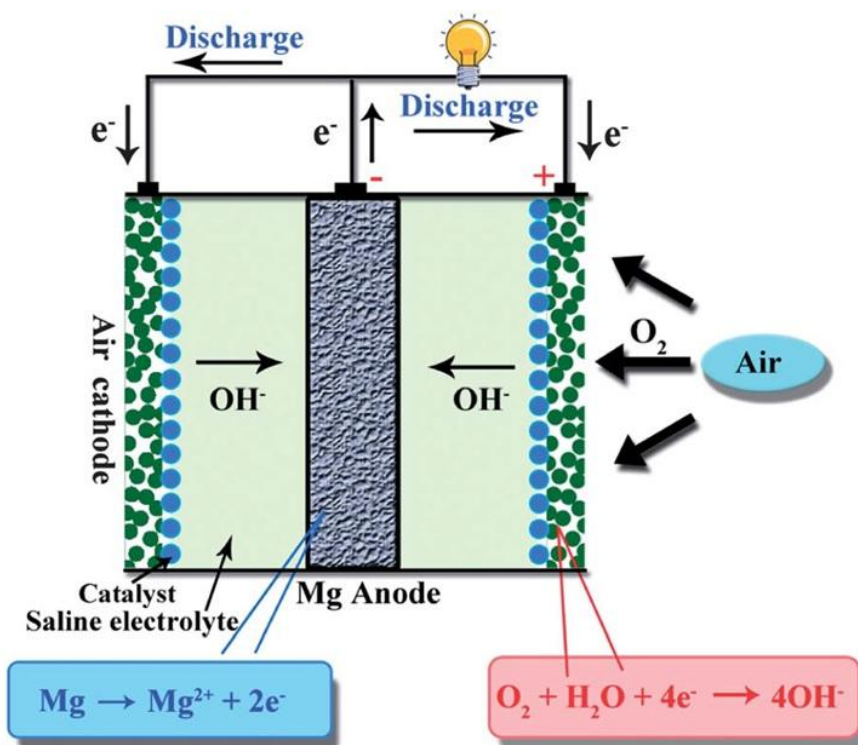


Рис. 1 – Схема магниевоздушной батареи и протекающие в ней электрохимические реакции [3]  
 Fig. 1 – The structure and principle of the magnesium-air battery [3]

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Многие производители предлагают заправочные станции, где потребляемый металл заменяется механически. Примечательной характеристикой этих батарей является «дышащий» катод, поглощающий кислород из воздуха. Существует несколько видов металло-воздушных батарей на основе различных видов металлов и механизмов электрохимических реакций. В принципе металло-воздушные батареи могут быть разделены на два типа в соответствии с электролитами: один из них – система с водным электролитом; другой – чувствительная к воде система, использующая электролит с апротонными растворителями [4, 5].

Поскольку современное электронное оборудование интенсивно внедряется в технику, спрос на источники с высокой плотностью энергии и мощности постоянно растет, поэтому многие исследователи сфокусировали внимание на металло-воздушных батареях. Пока металло-воздушные батареи, особенно литий-воздушные, находятся в стадии разработки и имеют срок службы всего лишь несколько циклов, а их энергоэффективность составляет около 50 %.

Некоторые металлы существенно влияют на водный электролит, а другие, такие как Cd, Al, Ca, Fe, Mg и Zn, больше подходят для водных электролитических систем. Сопоставление характеристик различных металло-воздушных батарей представлено в таблице [3].

Сравнительные характеристики некоторых химических источников тока  
 Table  
 Comparative characteristics of some chemical current sources

Батарея	Напряжение, В	Теоретическая удельная энергия (кВт·ч/кг)
Li-ионные	3,8	0,387
Li-воздушные	2,91	13,0
Li-серные	2,2	2,6
Zn-воздушные	1,65	1,3
Mg-воздушные	3,1	6,8

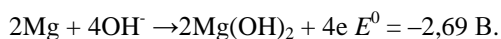
Как видно, система «магний – воздух» имеет хорошую энергоэффективность. Несмотря на то что литий-воздушные батареи обладают лучшими свойствами по сравнению с магниевыми, они нестабильны в водных растворах. Кроме того, запасы лития не

очень большие, в то время как магний присутствует в природе в изобилии, обладает высокой реакционной активностью, имеет небольшой вес и стоимость, а также низкую токсичность и относительно высокую безопасность [6].

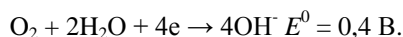
Таким образом, среди различных металло-воздушных систем механически перезаряжаемые магниевые батареи показывают высокое теоретическое напряжение (3,09 В), теоретическую удельную емкость (2 205 мА/ч), плотность энергии (3 910 Вт·ч/кг), низкие стоимость и вес, экологичность и большие запасы как в земной коре, так и в морской воде [3].

Магниевая батарея состоит из магниевого анода, электролита и катода как источника кислорода из воздуха. Катод представляет собой контактирующий со свободным электролитом слой катализатора, содержащего активный углерод и гидрофобные добавки (тефлоновая суспензия в количестве 10 ÷ 25 %). Внешний водонепроницаемый слой катода состоит из гидрофобной ацетиленовой сажи, проницаемой для воздуха и непроницаемой для электролита. Электрод обычно усилен металлической сеткой для придания механической прочности, в то же время служащей в качестве коллектора тока. Электрохимические реакции магниевых батарей могут быть представлены следующим образом [7]:

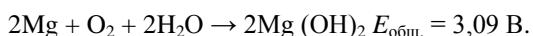
Анодная реакция:



Катодная реакция:



Общая реакция:



#### 2.4. Магний металлургический анод

Основные проблемы магниевых батарей связаны с низкой кулоновской эффективностью традиционных магниевых пластин, применяемых в качестве электрода, необратимые поляризационные процессы во время разряда и высокие скорости саморазряда. Кроме того, продукт разряда представляет собой аморфную массу гидроксида магния, которая покрывает нижнюю часть магниевых анодов, что затрудняет его замену после разряда. Проблема коррозии магниевых электродов вследствие реакции саморазряда  $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$  сокращает их срок хранения и снижает эффективность в процессе работы. Для предотвращения этого фактора, устранения осаждения шлама на дно ячейки и минимизации образования гидроксида магния на катодах были использованы такие защитные материалы, как вспученный полиэтилен Vexar и целлюлоза [8]. Другой проблемой магниевых батарей является нагревание из-за саморазряда анода и необратимость элемента, в связи с чем требуются системы принудительного водяного или воздушного охлаждения [8].

Следовательно, важной научной и технологической задачей является улучшение свойств магниевых

электрода для повышения характеристик магниевых батарей. В большинстве полярных органических электролитах объемный магниевый анод не функционирует как обратимый электрод ввиду образования пассивирующего барьера при электрохимическом осаждении магния и его растворении. Однако были синтезированы графеноподобные наночастицы, такие как  $\text{MoS}_2$  (G-MoS<sub>2</sub>), и наноразмерные магниевые наночастицы [9]. Комбинация G-MoS<sub>2</sub> в качестве катодных и ультрамалых наночастиц магния (N-Mg) в виде анода привели к достижению высокого потенциала 1,8 В и первоначальной разрядной емкости 170 мАч/г. Для того чтобы снизить скорость самокоррозии и улучшить электрохимические свойства, были синтезированы сплавы Mg с другими металлами, такими как Al, Zn, Li и Ce. Результаты сопоставления коррозионного поведения и разряда сплавов Mg, AZ<sub>31</sub> и Mg-Li-Al-Ce в 3,5 % растворе NaCl показали, что Mg-Li-Al-Ce имеет более высокую электрохимическую активность и более низкую скорость коррозии [10, 11].

#### 2.5. Электролиты

Для магниевых батарей большое значение имеет правильный выбор электролита. Задачи, которые должны быть при этом решены: 1) обеспечение низкой и однородной скорости коррозии магниевых анодов; 2) низкая анодная поляризация магния при используемых плотностях тока; 3) быстрое осаждение анодного продукта  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в электролитах.

В литературе приводятся сведения о применении различных электролитов для магниевых батарей, таких как NaCl, KHCO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, раствор NaNO<sub>3</sub> с HNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub> и Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [10]. Показано, что чрезмерная пассивация магниевых анодов и испарение электролита является основным недостатком магниевых батарей. В связи с этим был разработан электролит на основе бора с реакцией три (3,5-диметилфенила) бора (Mes<sub>3</sub>B) и PhMgCl в THF [12]. В этом электролите магниевый анод стабилен. Улучшенный электролит содержит магниевую соль, предпочтительно перхлорат кремния, растворенный в органическом растворителе с добавкой, такой как 1-бутил-3-метилимидазолий [13]. Этот электролит замедляет накопление вредного пассивирующего покрытия на магниевом аноде и улучшает характеристики элемента. Для того чтобы стабилизировать границу металл/электролит, была предложена ионная жидкость – хлорид фосфония ([P6,6,6,14][Cl]) и электролит на основе воды [14]. Кроме того, более высокое содержание воды в электролите с ионной жидкостью сыграло важную роль в повышении характеристик разряда. Эта же исследовательская группа сообщила о синтезированном гелеобразном электролите – гидратированном органофосфоний-магниевом (гидроксил) хлориде [14]. Ячейка, использующая синтезированный гель, имеет низкий потенциал разряда (-1,52 В относительно Ag/AgCl) по



сравнению с [P6,6,6,14] [Cl] (-1,65 В относительно Ag/AgCl) [14]. Сообщалось также, что магниевоздушная батарея с синтезированным гелеобразным электролитом уменьшает выделение водорода [14].

Необходимы дальнейшие исследования в области разработки новых электролитов, поскольку их свойства определяют выбор катода.

### 2.6. Катод

В настоящее время существенного прогресса в отношении улучшения свойств катода для магниевоздушных элементов достигнуть не удалось.

Система «магний – воздух (кислород)» представляет собой первичную батарею и в то же время топливный элемент, в котором в качестве источника электронов, вместо водорода, используется металлический магний. Такие аноды имеют неограниченный срок службы и дают почти 100 % внутренней емкости после десяти лет хранения. На базе этой системы разработаны системы, в которых в качестве электролита используется раствор соли или воды с сухим компонентом NaCl, предварительно помещенный в матрицу целлюлозы. Преимуществом такого электролита является доступность и химическая неагрессивность. Токообразующая реакция протекает следующим образом:



Роль положительного электрода заключается в создании необходимых условий для реакции восстановления кислорода:



Катод обычно представляет собой слой активного углерода, который содержит катализатор и гидрофобные добавки (от 10 % до 25 %), контактирующие со свободным электролитом. Водонепроницаемый слой катода (внешний слой) – гидрофобная ацетиленовая сажа, проницаемая для воздуха и непроницаемая для электролита. Для придания механической прочности электрод укрепляется металлической сеткой, которая также служит в качестве токосъемника. После разряда ячейки гидроксид магния удаляется, а анод заменяется новым. При этом катод может выдерживать много циклов.

Несмотря на то что магниевоздушные батареи имеют относительно высокое теоретическое напряжение и плотность энергии, их производительность в реальных условиях не так высока. Недостатком магниевоздушных батарей является высокая поляризация и низкий кулоновский КПД. Более того, свойства системы деградируют ввиду коррозии магниевого анода. Для того чтобы преодолеть данные проблемы, необходимо изучить и улучшить характеристики анода, катода и электролита. Недавние исследования показали, что магниевые аноды на основе

наноструктур способствуют реакционной активности. В области электролитов некоторые успехи достигаются за счет использования ряда ингибиторов выделения водорода, таких как станнаты, соли четвертичного аммония, дитиобурета и их смеси, которые могут быть добавлены в электролит для подавления выделения водорода [15].

Для решения задач, связанных с катодом [15], необходимо интенсифицировать реакцию восстановления кислорода. В этой области рассчитывают на эффективные и недорогие катализаторы, такие как оксиды переходных металлов, N-содержащие металлические макроциклические соединения, катализаторы кобальта и железа тетраметоксифенилпорфирина (CoTMPP и FeTMPP), связанные с атомами углерода, N-легированные графены и т.д. [16].

Новый подход к использованию паразитной реакции выделения водорода при работе МВИТ представлен в статье [17], где H<sub>2</sub> направляется в водородно-кислородный топливный элемент для получения дополнительного электричества. Данная комбинированная система увеличивает общее производство электроэнергии, при этом достигается практическая удельная плотность энергии магниевых анодов выше 1 200 Вт·ч/кг, или 3 000 Вт·ч/л.

## 3. Экспериментальная часть

### 3.1. Альтернативная технология получения магния – магниевый энергетический цикл

Обзор литературы показал, что магниевоздушные батареи представляют собой перспективные электрохимические генераторы электроэнергии. Основными недостатками МВИТ на основе магния являются образование больших количеств гидроксида магния в качестве отходов, требующих удаления, и относительно высокая стоимость магния. Для превращения гидроксида магния в металлический магний необходимо растворить его в соляной кислоте с получением водного раствора MgCl<sub>2</sub>. Затем, согласно традиционному методу, MgCl<sub>2</sub> следует обезвоживать для получения расплава с последующим высокотемпературным электролизом. Но этот процесс очень энергоемкий (18 ÷ 20 кВт на 1 кг магния). Другой метод – карботермическое восстановление MgO – также связан со значительными энергетическими затратами. Для покрытия этих расходов предлагается использовать альтернативные источники энергии (гидроэнергия, солнечная энергия, ветер). Таким образом, поскольку сейчас цена на металлический магний составляет около 2,2 ÷ 2,5 долл./кг, необходимо значительно снизить стоимость получения металлического магния путем поиска новых технологий его производства.

Метод получения недорогого магния был предложен японскими исследователями [18] – обработка оксида магния высокоинтенсивным лазером с солнечной накачкой. В монографии [19] эти же авторы



показали, как магний можно применять в энергетике, в том числе, в виде магниевых-воздушных топливных элементов для автомобилей и электростанций. Если в 2003 г. пробег автомобиля с цинк-воздушным топливным элементом составлял 600 км, то с магниевых-воздушным топливным элементом такого же веса пробег может быть в 3 раза больше. Кроме того, магниевых-воздушная батарея в 7,5 раза эффективнее литий-ионной.

Наконец, альтернативная технология получения магния [20] основана на низкотемпературном эффективном извлечении и производстве больших объемов металлов из водных растворов электролита и позволяет получать активные металлы с большим отрицательным электрохимическим потенциалом, чем потенциал выделения водорода при разложении воды (щелочные металлы (Li, Na, K, Rb), щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Ba) и некоторые другие металлы, такие как Al, Mo, Ti, W и т.д.).

Новая технология производства магния является результатом многолетнего труда ведущих специалистов различного профиля компании «Экоатом». За это время были разработаны: новые типы мембранных электролизеров, электродиализаторов и связанные с извлечением из растворов различных металлов технологические режимы, соответствующие электролиты и оптимальные технологические схемы получения важных химических реагентов. Данная технология является уникальной по экологичности и безопасности производства, а также обладает исклю-

чительными технико-экономическими параметрами, значительно превосходящими традиционные технологии производства порошкового металлического магния.

### 3.2. Основные стадии технологии

Эта низкотемпературная технология основана на методе электродиализа. Здесь используется практически инертная среда, в которой металлический элемент М регенерируется (восстанавливается) из иона металла  $M^{2+}$ , причем инертная среда представляет собой проводящий, но химически нейтральный раствор, который циркулирует в катодной камере.

Экстрактор металла включает в себя ионообменную систему, разделенную на одну или несколько катионных ионообменных ячеек и ионообменный блок.

Помимо электродиализных камер, ноу-хау метода заключается в использовании металлов (жидкие при комнатной температуре, например, Hg, Ga и их сплавы), служащих в качестве проводящей среды в экстракторе металлов, а также для промывки полученных металлов из катода органическими соединениями (силиконовое масло, четыреххлористый углерод, керосин, бензол и т. д.), которые не реагируют с металлом.

Газообразный хлор, образующийся в процессе, может быть удален или использован с получением соляной кислоты. Принципиальная схема получения магния из водного раствора хлорида магния приведена на рис. 2.

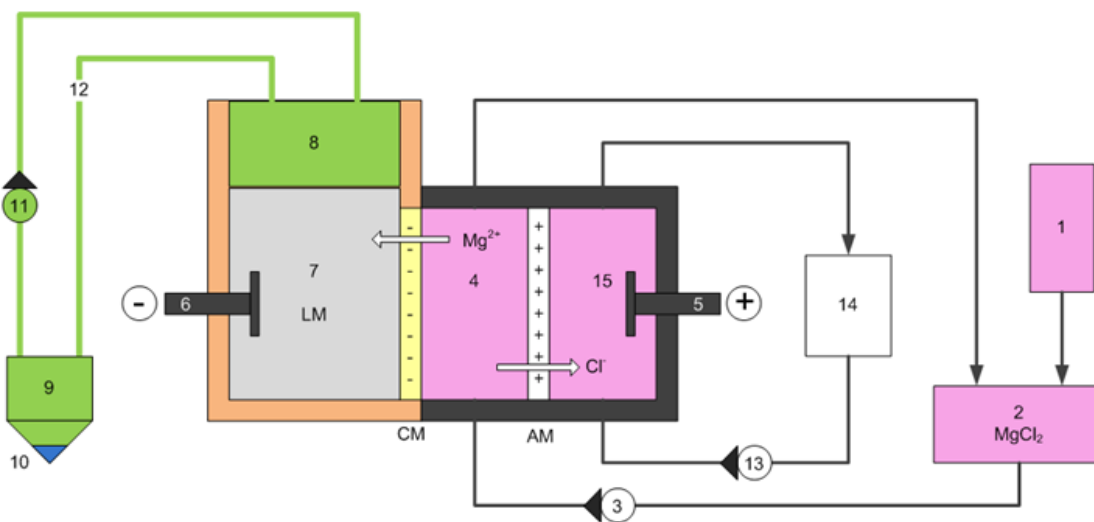


Рис. 2 – Схема производства магния из водного раствора хлорида магния:

- 1 – резервуар для водного раствора  $MgCl_2$ ; 2 – бак циркуляции водного раствора  $MgCl_2$ ; 3, 11, 13 – насосы;
- 4 – камера электродиализатора для водного раствора  $MgCl_2$ ; 5, 6 – электроды; 7 – катод из жидкого металла;
- 8 – нейтральный раствор, смывающий с поверхности жидкометаллического катода мелкодисперсный магний;
- 9 – бак циркуляции нейтрального раствора; 10 – осажденный порошок магния; 12 – замкнутый контур циркуляции нейтрального раствора; 14 – бак циркуляции анолита; 15 – анодный отсек;
- CM – катионообменная мембрана; AM – анионообменная мембрана; LM – жидкий металл

Fig. 2 – The scheme for the production of magnesium from an aqueous solution of magnesium chloride:

- 1 – reservoir for  $MgCl_2$  aqueous solution; 2 – circulation tank for  $MgCl_2$  water solution; 3, 11, 13 – pumps;
- 4 – electrodiolysis chamber for  $MgCl_2$  water solution; 5, 6 – electrodes; 7 – cathode from liquid metal; 8 – neutral solution that flushes fine-dispersed magnesium from the surface of the liquid-metal cathode; 9 – neutral solution circulation tank; 10 – precipitated magnesium powder;
- 12 – closed loop for circulation of neutral solution; 14 – anolyte circulation tank; 15 – anode compartment;
- CM – cation exchange membrane; AM – anion exchange membrane; LM – liquid metal



Согласно предварительным оценкам, себестоимость магния, производимого по новой технологии (ООО «Экоатом») в виде порошка, оценивается в 550 \$/т. В этой технологии энергетические затраты составляют 5 кВт·ч/кг, в то время как расход электроэнергии при использовании стандартного высокотемпературного электролиза – около 20 кВт·ч/кг. Кроме того, в последнем случае нужны дополнительные расходы для превращения полученного магния в порошок. В Армении стоимость электроэнергии равна примерно 10 центов за 1 кВт·ч, следовательно, стоимость только энергетических затрат составит 500 \$/т, а остальные 50 \$ – это текущие расходы. Магний с такой себестоимостью уже целесообразно использовать в энергетике.

#### 4. Результаты исследования

Преимущества технологии ООО «Экоатом» по сравнению с традиционными заключаются в следующем:

- отсутствие необходимости обезвоживания хлорида магния, который используется в качестве сырья в традиционных технологиях электролиза;
- отсутствие высокотемпературного процесса электролиза расплава хлорида магния;
- непосредственное получение в результате одностадийного электрохимического технологического процесса конечного продукта в виде порошкового магния;
- высокая степень безопасности технологических процессов;
- технология поддается автоматизации, что снижает субъективный фактор риска, связанный с обслуживающим персоналом;
- промышленное производство требуемой мощности организуется путем набора соответствующего количества компактных производственных модулей, что обеспечивает гибкость и удобство эксплуатации.

Следует отметить, что магний можно использовать не только в качестве анодов в магниевовоздушных электрохимических источниках тока, но и как генератор водорода для, например, транспортных средств с двигателями внутреннего сгорания, водородно-кислородных топливных элементов.

#### 5. Заключение

Магниевовоздушные батареи являются перспективными с точки зрения энергоэффективности и распространённости магния в природе.

Основным препятствием для широкомасштабного применения магниевовоздушных батарей является сравнительно высокая стоимость металлического магния. Данную проблему позволит решить новый низкотемпературный и эффективный процесс получения металлического магния из водного раствора хлорида магния.

#### Список литературы

- [1] Cao, D.L. Electrochemical behavior of Mg–Li, Mg–Li–Al and Mg–Li–Al–Ce in sodium chloride solution / D. Cao [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol.177. – No. 2. – P. 624–630.
- [2] Suresh Kannan, A.R. Corrosion and anodic behaviour of zinc and its ternary alloys in alkaline battery electrolytes / A.R. Suresh Kannan [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 1995. – Vol. 57. – No. 1. – P. 93–98.
- [3] Zhang, T. Magnesium-air batteries: from principle to application / T. Zhang, Z. Tao, J. Chen // *Mater. Horiz.* – 2014. – Vol. 1. – P. 196–206.
- [4] Peng, Z. A Reversible and Higher-Rate Li–O<sub>2</sub> Battery / Z. Peng // *Science*. – 2012. – Vol. 337. – No. 6094. – P. 563–566.
- [5] Lee, J.S. Metal–air batteries with high energy density: Li–air versus Zn–air. / J.S. Lee [et al.] // *Adv. Energy Mat.* – 2011. – No. 1. – P. 34–50.
- [6] Yan, Y. Ionic Liquid Electrolytes in Mg–Air Batteries. / Y. Yan. – Dissertation, Institute for Frontier Materials Deakin University, 2016.
- [7] Rahman, M.A. High energy density metal–air batteries: a review/ M.A. Rahman, X. Wang, C Wen // *Journal of Electrochem. Society*. – 2013. – Vol. 160. – No. 10. – P. A1759–A1771.
- [8] Hamlen, R.P. Anodes for Refuelable Magnesium–Air Batteries / R.P. Hamlen [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1969. – Vol. 116. – P. 1588–1592.
- [9] Li, W. Metallic Magnesium Nano/Mesoscale Structures: Their Shape-Controlled Preparation and Mg/Air Battery Applications / W. Li [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – No. 36. – P. 6009–6012.
- [10] Cao, D. Electrochemical oxidation behavior of Mg–Li–Al–Ce–Zn and Mg–Li–Al–Ce–Zn–Mn in sodium chloride solution / D. Cao [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 183. No. 2. – P. 799–804.
- [11] Ma, Y. Performance of Mg–14Li–1Al–0.1Ce as anode for Mg–air battery / Y. Ma [et al.] // *J. Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – No. 4. – P. 2346–2350.
- [12] Guo, Y. Boron-based electrolyte solutions with wide electrochemical windows for rechargeable magnesium batteries / Y. Guo [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol. 5. – P. 9100–9106.
- [13] Magnesium cell with improved electrolyte: US Patent 8211578Z, IPC H01M4/58, H01M6/04 / Jiang Z., Sirotnina R., Ilchev. – 2012.
- [14] Khoo, T. Discharge behaviour and interfacial properties of a magnesium battery incorporating trihexyl (tetradecyl) phosphonium based ionic liquid electrolytes / T. Khoo [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2013. – Vol. 87. – P. 701–708.
- [15] Electrochemical cathode and materials therefor: US Patent 4,906,535, IPC H01M12/06, H01M4/88, H01M4/96 / Hoge W.H. – 1990.
- [16] Hasvold, O. CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and ox-



ygen from the sea / O. Hasvold [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 136. – No. 2. – P. 232–239.

[17] Hahn, R. Sea water magnesium fuel cell power supply / R. Hahn [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2015. – Vol. 288. – P. 26–35.

[18] Yabe, T. Renewable Energy Cycle with Magnesium and Solar-Energy-Pumped Lasers / T. Yabe, Y. Suzuki, Y. Satoh // *Renewable Energy & Power Quality Journal*. – 2014. – Vol. 1. – No. 12. – Paper 236.

[19] Yabe, T. The Magnesium Civilization: An Alternative New Source of Energy to Oil / T. Yabe, T. Yamaji. – Pan Stanford Publishing, 2010, Science, pp. 1–147.

[20] Extraction of Metals: US Patent Application 20130233720 A1, IPC C25C5/02/ Martoyan G.A. – 2013.

### References

[1] Cao D.L. *et al.* Electrochemical behavior of Mg–Li, Mg–Li–Al and Mg–Li–Al–Ce in sodium chloride solution. *Journal of Power Sources*, 2008;177 (2):624–630.

[2] Suresh Kannan A.R., Muralidharan S., Sarangapani K.B., Balaramachandran V., Kapali V. Corrosion and anodic behaviour of zinc and its ternary alloys in alkaline battery electrolytes. *Journal of Power Sources*, 1995;57(1):93–98.

[3] Zhang T., Tao Z., Chen J. Magnesium-air batteries: from principle to application. *Mater. Horiz.* 2014;1:196–206.

[4] Peng Z. A Reversible and Higher-Rate Li-O<sub>2</sub> Battery. *Science*, 2012;337(6094):563–566.

[5] Lee J.S., Kim S.T., Cao R., Choi N.-S., Liu M., Lee K. T., Cho J. Metal–air batteries with high energy density: Li–air versus Zn–air. *Adv. Energy Mat.*, 2011;(1):34–50.

[6] Yan Y. Ionic Liquid Electrolytes in Mg–Air Batteries. Dissertation, Institute for Frontier Materials Deakin University, 2016.

[7] Rahman M.A., Wang X., Wen C. High energy density metal–air batteries: a review. *Journal of Electrochem. Society*, 2013;160(10):A1759–A1771.

[8] Hamlen R.P., Jerabek E.C., Ruzzo J.C., Siwek E.G. Anodes for Refuelable Magnesium–Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1969;116:1588–1592.

[9] Li W., Li Ch., Zhou Ch., Ma H., Chen J. Metallic Magnesium Nano/Mesoscale Structures: Their Shape-Controlled Preparation and Mg/Air Battery Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006;45(36):6009–6012.

[10] Cao D., Wan K., Wang N. Electrochemical oxidation behavior of Mg–Li–Al–Ce–Zn and Mg–Li–Al–Ce–Zn–Mn in sodium chloride solution. *Journal of Power Sources*, 2008;183(2):799–804.

[11] Ma Y. Performance of Mg–14Li–1Al–0.1Ce as anode for Mg–air battery. *J. Power Sources*, 2011;196(4):2346–2350.

[12] Guo Y., Li N., Li D., Zhang M., Huang X. Boron-based electrolyte solutions with wide electrochemical windows for rechargeable magnesium batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2012;5: 9100–9106.

[13] Jiang Z., Sirotina R., Iltchev. US Patent 8211578Z, IPC H01M4/58, H01M6/04. Magnesium cell with improved electrolyte, 2012.

[14] Khoo T., Somers A., Torriero A.A.J., Macfarlane D.R., Howlett P., Forsyth M. Discharge behaviour and interfacial properties of a magnesium battery incorporating trihexyl (tetradecyl) phosphonium based ionic liquid electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2013;87:701–708.

[15] Hoge W.H. US Patent 4,906,535, IPC H01M12/06, H01M4/88, H01M4/96. Electrochemical cathode and materials therefor, 1990.

[16] Hasvold O., Hasvold Ø., Lian T., Haakaas E., Størkersen N., Perelman O., Cordier S. CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea. *Journal of Power Sources*, 2004;136 (2):232–239.

[17] Hahn R., Mainert J., Glaw F., Lang K.-D. Sea water magnesium fuel cell power supply. *Journal of Power Sources*, 2015;288:26–35.

[18] Yabe T., Suzuki Y., Satoh Y. Renewable Energy Cycle with Magnesium and Solar-Energy-Pumped Lasers. *Renewable Energy & Power Quality Journal*, 2014;1(12):236.

[19] Yabe T., Yamaji T. The Magnesium Civilization: An Alternative New Source of Energy to Oil. Pan Stanford Publishing, 2010, Science, pp. 1–147.

[20] Martoyan G.A. US Patent Application 20130233720 A1, IPC C25C5/02. Extraction of Metals, 2013.

