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 магниевого сплава MA2-2 (российский аналог сплава AZ31) в электролите NaCl с концентрацией 3.5, 10 и 15 масс.% при плотностях тока 40–120 мА/см^2. 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 длительного 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 аварийного 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^2) 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^2.

Впечатляющие результаты были получены для сплавов серии АП65 (Mg–Al–Pb) [10–12]. При плотности тока 150 мА/см^2 и фарадеевском КПД 81.7% была достигнута удельная мощность около 80 мВт/см^2. Добавки церия и лантана в исходный сплав АП65 позволили повысить удельную мощность до 90–100 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 AT (Mg–Al–Sn) также позволяют получать высокие (до 150 мА/см^2) плотности тока. Использование литьевого сплава AT61 после его дополнительной термической или механической обработки позволило получить максимальную удельную мощность около 90 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 мВт/см^2 при эффективности Фарадея 75%. В работе [16] был исследован анодный сплав Mg–1Bi–0.5Ca. Максимальная мощность составила 86 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 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 80–90 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 относительная дешевизна 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 50–60 мВт/см^2 при эффективности использования 60–65% [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 10–15%.

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, $MgCl_2$, можно снизить коррозию, регистрируемую по скорости выделения водорода. Эти результаты получены при низких значениях плотности анодного тока — 0.5–20 микроампер. Также установлено, что взаимодействие ионов Cl^- и $SO_4{}^{2-}$ с Mg приводит к высоким скоростям коррозии, тогда как ионы $NO_3{}^-$ или $NO_2{}^-$ не способствуют коррозии в такой степени, как хлориды. Причина высокой коррозионной стойкости Mg в щелочном растворе связана с образованием пленки $Mg(OH)_2$ на поверхности магниевых сплавов. Однако слишком толстая пленка $Mg(OH)_2$ замедляет реакцию анода, что приводит к снижению анодного потенциала. Поэтому применение электролитов на основе LiCl, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ 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^{2+}/Fe^{3+} [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 кВтч/кг [22]. Следует подчеркнуть, что отличные разрядные характеристики предложенных комбинаций электролита и материала анода были получены при малых плотностях тока (менее 10 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 магниевого анода. 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 дифференц-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 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^2. К сожалению, авторы [23] не привели данных о фарадеевской эффективности анода.

В работе [24] была измерены параметры коррозии сплава AZ31 в 8% растворе NaCl с различными концентрациями $CeN_3O_9{\cdot}6H_2O$. 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^2. 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^2 в литературе отсутствуют.

Целью данной работы являлось исследование разрядных характеристик серийно выпускаемого сплава МА2-2 (российский аналог магниевого сплава AZ31) в качестве анода для Mg-воздушной батареи с водным электролитом 15 масс.% NaCl. Измерения проводились при плотностях тока до 120 мА/см^2. 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 МА2-2 (Mg–Al–Zn). Сплав МА2-2 является российским аналогом хорошо изученного сплава AZ31. Сплав МА2-2 выпускается Всероссийским институтом легких сплавов (Москва, Россия). Химический состав сплава МА2-2 был определен с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, X-2 Thermo Scientific, США). Сравнение химических составов сплавов МА2-2 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^2. Температуру анода поддерживали на уровне 300 °C 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 ($C_7H_6O_6S$). Электролит готовили из химически чистых реактивов марки и дистиллированной воды. Равновесный коррозионный потенциал сплава МА2-2 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 вольтамперометрии в диапазоне плотности тока 0–120 мА/см^2. 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 фарадевский КПД (kF) рассчитывали по показаниям расходомера по формулам:

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

$$kF = Ja/(Jc + Ja), \tag{2}$$

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^2 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 (CuKα-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 $\sim$ 20–30 нм в вакуумной установке JEE-420. На образцы со смытыми продуктами реакции электропроводящее покрытие не наносилось.

Таблица 1. Химический состав сплавов MA2-2 и AZ31.

	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si	Ca
MA2-2	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 MA2-2 при трех концентрациях электролита — 3.5, 10 и 15 масс.% NaCl. Значение коррозионного потенциала MA2-2 при концентрации электролита 3.5 масс.% NaCl для сплава MA2-2 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 MA2-2 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 мА/см^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 мА/см^2 сплав MA2-2 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 мА/см^2. В электролите NaCl с концентрацией 15 масс.% фарадеевский КПД увеличивается с 65.5% при 40 мА/см^2 до 74% при 100 мА/см^2. На рисунках 1(*г,д*)), показаны вольтамперные характеристики и зависимости удельной мощности от плотности тока модельного магний-воздушного ТЭ. Максимальная удельная мощность 70 мВт/см^2 достигается в 15% электролите при плотности тока около 100 мА/см^2. При плотностях тока 80–100 мА/см^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 MA2-2 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 MA2-2 на 20% ниже мощности, полученной для лучших образцов специализированных анодных сплавов — 80–90 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 Mg^{2+} и 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 — $C_7H_6O_6S$.

В данной работе мы оценили влияние добавки сульфосалициловой кислоты (SSA) в 15% раствор NaCl на разрядные характеристики сплава MA2-2. 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 С/см^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 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 Кл/см^2 отчетливо видны различия в состоянии поверхности анодов, отработавших в разных электролитах. Низкоплотный бело-серый слой гидроксида на анодах, разряженных в электролит с добавками SSA, фрагментирован в большей степени. После разряда до 120 Кл/см^2 различия в состоянии поверхности анода практически незаметны.

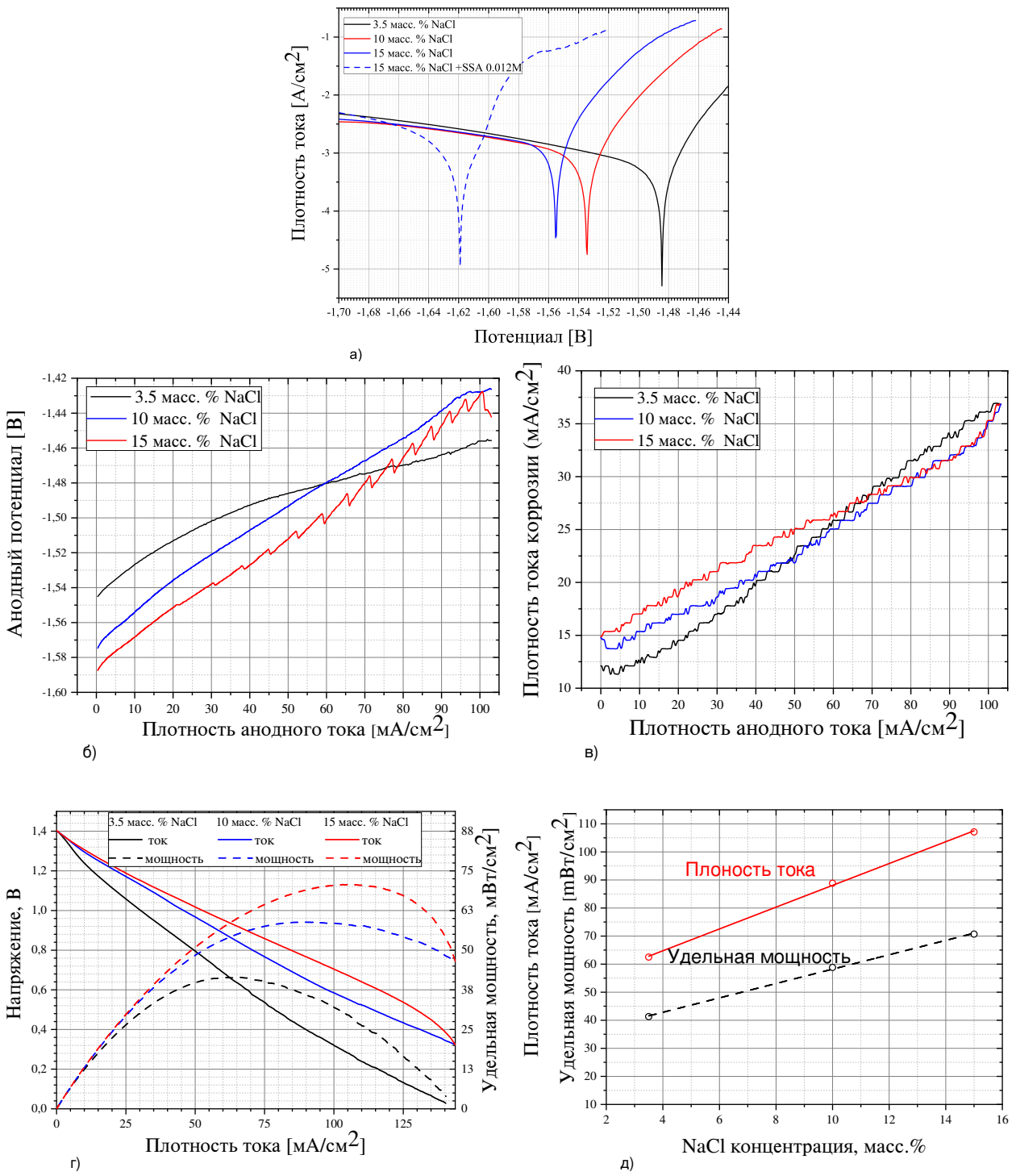


Рисунок 1. (*а*) — измерения равновесного потенциала коррозии сплава МА2-2 для концентраций электролита 3.5, 10, 15 масс.% NaCl и 15% NaCl + 0.012 М сульфосалициловой кислоты. (*б*) — зависимость анодного потенциала от плотности анодного тока; (*в*) — зависимость плотности тока коррозии от плотности 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. Дифракционные 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

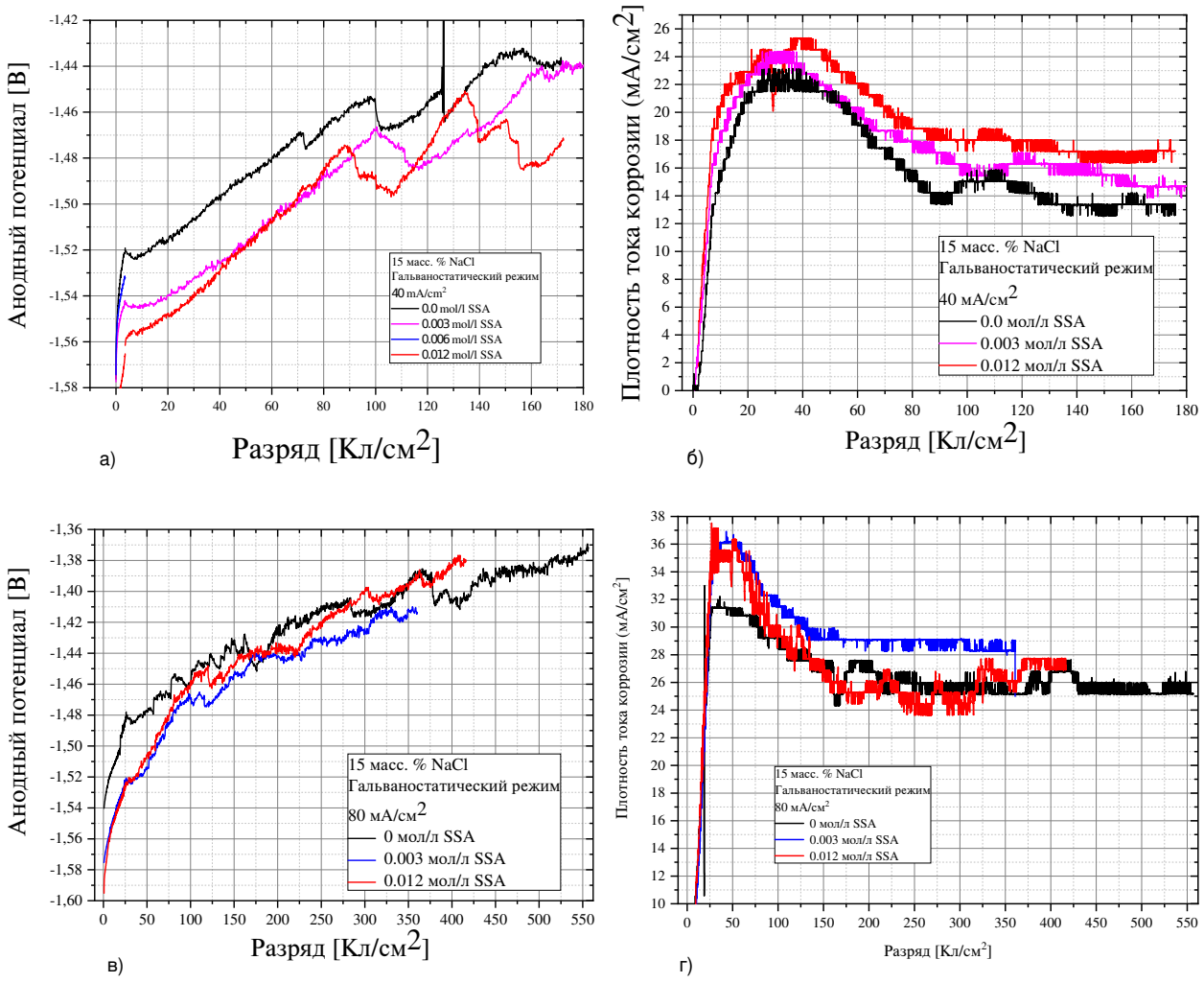


Рисунок 2. Гальваностатический разряд сплава МА2-2 при различных составах электролита. (*а*) — анодный потенциал при плотности анодного тока 40 мА/см^2; (*б*) — плотность тока коррозии при плотности анодного тока 40 мА/см^2; (*в*) — анодный потенциал при плотности анодного тока 80 мА/см^2; (*г*) — плотность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

мелкодисперсной кристаллической. Рентгеноаморфная компонента дает в спектре размытые гало (2θ = 33–42 градуса), см. рисунок 4. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) мелкодисперсной модификации $Mg(OH)_2$ составляет 7 нм. Хлорид натрия хорошо кристаллизуется и имеет среднюю ОКР не менее 100 нм. В состав материала также входят три фазы оксихлорида магния: $Mg_2(OH)_3Cl{\cdot}4H_2O$ тетрагидрат тригидроксохлорида магния (22%), гексагидрат хлорита магния $Mg(ClO_2)_2{\cdot}6(H_2O)$ (0.5%) и $Mg_{10}Cl_2(OH)_{18}{\cdot}5H_2O$ (1.5%). Следует подчеркнуть, что добавка 0.012 М SSA приводит к уменьшению среднего размера ОКР $Mg(OH)_2$ и $Mg_2(OH)_3Cl{\cdot}4H_2O$.

Морфология поверхности анода исследовалась после разряда до 300 Кл/см^2. 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 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 Mg^{2+}-комплексообразователей (тирона, нитрилотриуксусной кислоты, сульфосалициловой кислоты и др.) в водный электролит NaCl позволяет снизить скорость переосаждения $Mg(OH)_2$ на поверхно-

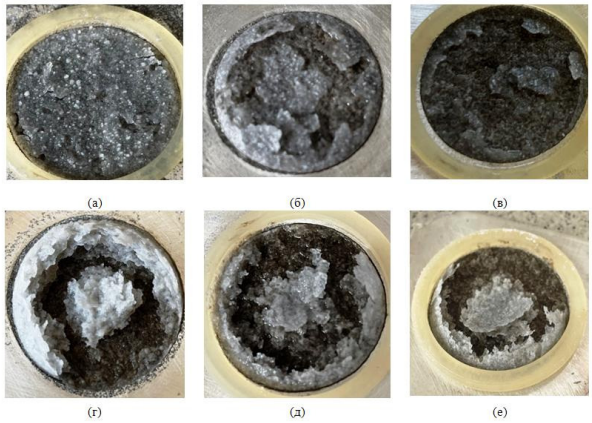


Рисунок 3. Фотографии поверхностей анода после разряда до 70 С/см^2 (*а, б, в*) и 120 С/см^2 (*г, д, е*) в разных электролитах. (*а*), (*г*) — 15% NaCl без SSA; (*б*), (*д*) — 15% NaCl + 0.003 M SSA; (*в*), (*е*) — 15% NaCl + 0.012 M SSA.

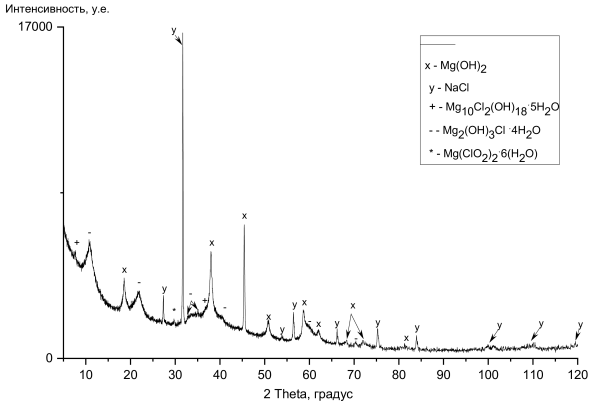


Рисунок 4. Рентгеновский спектр продуктов реакции. Диффузные гало наблюдаются между 2θ, равным 33 и 42 градусам.

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 $Mg(OH)_2$ и оксихлорида магния. SEM-анализ показывает, что добавление SSA уменьшает количество ламелей на поверх-

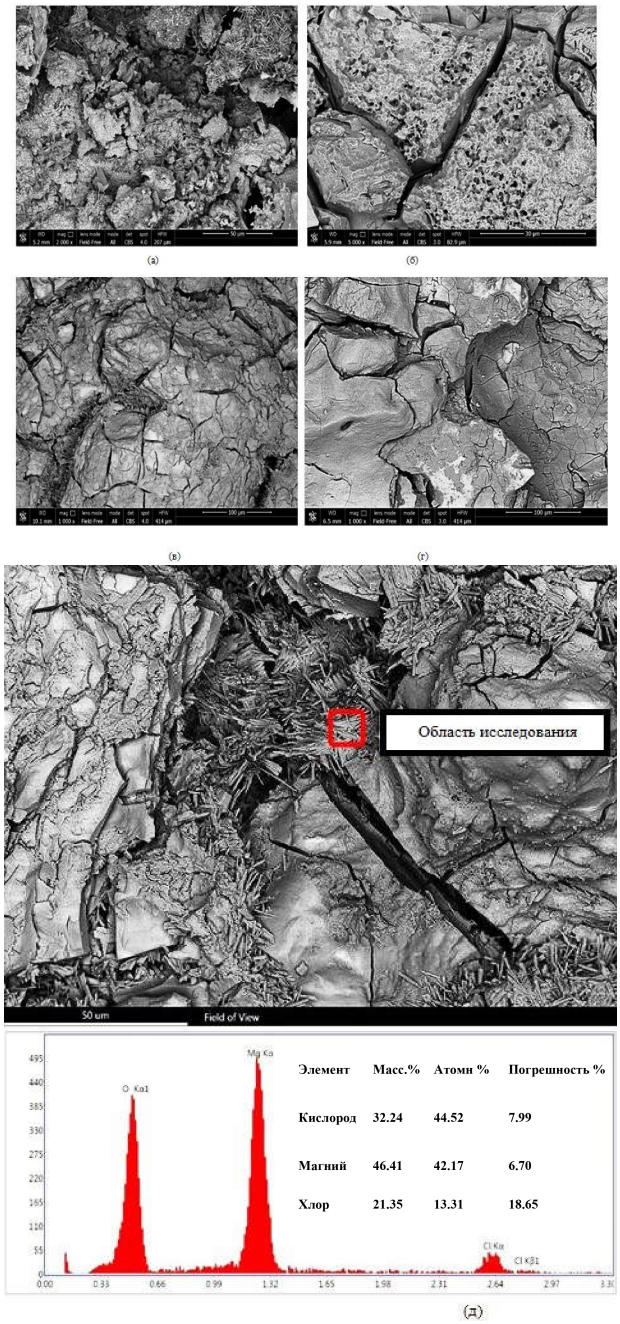


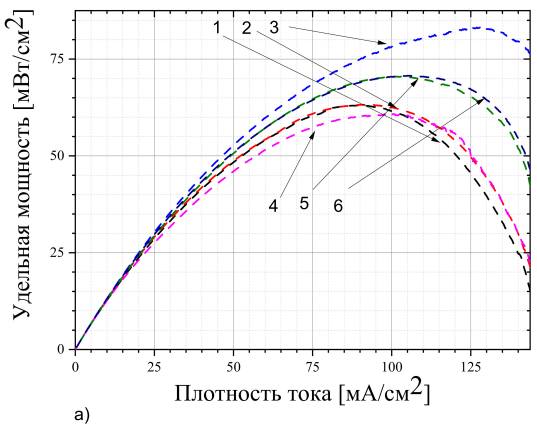
Рисунок 5. Микрофотографии поверхностей анода после разряда при 40 мА/см^2 и контролируемом уровне pH. (*а*) — поверхность анода с продуктами реакции, испытание в электролите без добавки SSA; (*б*) — поверхность анода с частично смытыми продуктами реакции; (*в*) — поверхность анода с частично смытыми продуктами реакции, электролит без добавки SSA; (*г*) — поверхность анода с частично смытыми продуктами реакции, электролит с добавкой 0.012 M SSA; (*д*) — ЭДС-анализ колоний ламелей в трещинах.

ности анода. Рентгенографический анализ показывает, что добавление SSA приводит к уменьшению среднего размера ОКР $Mg(OH)_2$ и $Mg_2(OH)_3Cl{\cdot}4H_2O$. 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

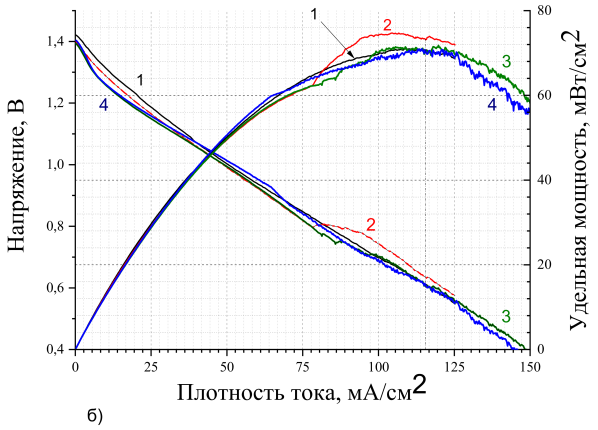
(рисунок 2(*а,в*)). Когда pH электролита в ходе разряда начинает возрастать, этот эффект исчезает и начинают происходить медленные колебания потенциала.

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(*г-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.



(*а*)



(*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.

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 МА2-2 и электролитом 15% NaCl + 0.003M SSA. Для оценки характеристик МВБ 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^2 фарадеевский КПД сплава МА2-2 составляет 75% (рисунок 2(*г*)). Тогда заряд батареи с учетом полного растворения анодов составит 210 А·ч. При плотности тока разряда 80 мА/см^2 среднее напряжение за время полного разряда оценивается 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^2. 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 магниево-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% $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	15% NaCl+ 0.003 M $C_7H_6O_6S \cdot H_2O$
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 металло-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_2CO_3, K_2CO_3). 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 магниевого 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^2 оказалась более 70%. В качестве добавки к электролиту использовали сульфосалициловую кислоту — комплексообразователь Mg^{2+}. Изучено влияние добавки на коррозионное сопротивление и разрядные характеристики сплава MA2-2 при плотности тока до 100 мА/см^2. 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 солевым 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