



Отделение физических наук

**Р.К. Костанян, Г.Г. Карамян, П.И. Ивашкин,
М.М. Калугин, Г.А. Мартоян**

**Перспективы использование магния
в качестве возобновляемого
источника энергии**

Москва 2017

УДК 544.65
ББК 31
П26

ISBN 978–5–906906–33–5

© Российская академия наук, 2017
© Р.К. Костанян, Г.Г. Карамян, П.И. Ивашкин, М.М. Калугин, Г.А. Мартоян, 2017

Перспективы использование магния в качестве возобновляемого источника энергии

Р.К. Костанян¹, Г.Г. Карамян¹, П.И. Ивашкин²,
М.М. Калугин³, Г.А. Маргоян¹

¹ООО НПО «Экоатом», РА, г. Ереван

²ИОФ РАН, РФ, г. Москва

³НПЦ «Политехнологии» РФ, г. Сосновый Бор

Введение

Армения принадлежит к странам, не имеющих ресурсов нефти и газа, поэтому естественно, что развитие возобновляемых источников энергии, включая как традиционные, так и различные новые технологии является неотложной задачей для страны.

Энергетический сектор Армении

- Атомная энергетика – 30–40%
- Гидроэнергетика – 20–35%
- Теплоэнергетика – 30–35%
- Альтернативная энергетика – 0.1–0.2%

Как известно, водород является экологически чистым источником энергии. Среди многих методов генерации водорода известны реакции металлов (Na, K, Al, Mg, Zn, Fe и т.д.) с водой и водными растворами. В предлагаемой работе рассмотрены возможности использования магния как источника водорода, а также тепловой и электрической энергий. Существует множество различных методов производства водорода и энергии, основанных на физических и химических свойствах магния. На их основе разработаны различные системы, предназначенные для использования в транспорте и в стационарных системах (топливные элементы, двигатели внутреннего сгорания и стационарные силовые агре-

гаты). Кроме того, некоторые соединения магния могут использоваться для хранения водорода. Существует множество способов использования металлического магния в электрохимических системах в качестве источника электрической энергии. Кроме того, сжигание магния может обеспечить большое количество тепловой энергии и света. В качестве отходов различных реакций с участием магния образуются оксид или гидроксид магния. Это экологически безопасные вещества, которые используются в медицине и для других целей. Но их недорогая утилизация с превращением в металлический магний – трудная задача. Именно по этой причине магний широко не используется.

В последние несколько десятилетий имеется несколько интересных разработок в области литий-ионных аккумуляторов: от небольших портативных устройств до крупных энергосистем, таких как электромобили. Однако максимальная плотность энергии литий-ионных аккумуляторов недостаточна для пробега электромобилей на большие расстояния без заправки. С другой стороны, металло-воздушные батареи на основе Zn, Mg, Al- имеют большую емкость хранения энергии, в несколько раз большую, чем литий-ионные батареи.

Аккумуляторные батареи на основе лития (Li), цинка (Zn), магния (Mg) и алюминия (Al) привлекают все больше внимания благодаря использованию безопасных и недорогих материалов. Если они будут успешно разработаны, эти батареи могут конкурировать с бензином с точки зрения полезной плотности энергии. Но пока существуют многочисленные научно-технические проблемы, которые необходимо преодолеть, чтобы превратить это в реальность. В настоящей работе представлен всесторонний обзор последних достижений в области батарей типа металл-воздух и проблем магниевых-воздушных батарей в зависимости от различных факторов.

Свойства и преимущества магния

- Энергетическая плотность в два раза больше, чем у водорода, и в полтора раза больше, чем у углерода.
- Магниевое топливо может быть в виде порошка, брикетов или суспензии магния и/или гидрида магния. Порошок может быть очень высокодисперсным (нанодисперсным), что позволяет дозировать и вводить в водный раствор или вдвигать его в любую топку. Брикеты просто забрасываются или закладываются в топку с регулируемым напуском воздуха или кислорода.

- Электрическую энергию можно получить и прямым преобразованием химической энергии магниевого топлива посредством, так называемых, полутопливных элементов (воздушно-магниевого и водно-магниевого элементов).

- По содержанию в земной коре запасы магния практически неисчерпаемы и намного больше чем углерода. Основным твердым сырьевым материалом магния являются доломит и ультраосновные породы, такие как оливин и серпентинит, большие запасы которых имеются также в Армении. Только в океанах, морях и соленых озерах содержится 10^{17} тонн магния.

- Использование магния в автомобилестроении и авиационной промышленности, как самого легкого металла, существенно отражается на экономии энергии, поскольку снижение веса транспортных средств приводит к прямой экономии топлива.

- Отходы от использования магния – окись и гидроокись магния являются не только экологически безвредными, но и полезными с точки зрения медицины веществами. Они сами по себе являются ценными продуктами, например, окись магния является основным сырьем для огнеупорных материалов (которые повышают энергоэффективность за счет снижения потерь тепла в печах), специальных цементов, наполнителей полимеров, красок и т.д.

- Сжигание магния дает в 4,6 раза больше энергии, чем израсходовано на их получение.

Водород как чистый энергетический источник

Энергетика на основе водорода во всем мире относится к критическим технологиям. Водородная энергетика – это решение экологических, экономических, социальных проблем, обеспечивающее устойчивое развитие и энергетическую независимость.

Молекулярный водород рассматривается как топливо, способное заменить ископаемое топливо (природный газ, нефть, уголь). Например, автомобильные компании BMW и Mazda используют прямое сжигание водорода. В BMW уже тестирует модель «Водород» с 12-цилиндровым двигателем с 260 л.с., работающим на водородном топливе вместо бензина. В отличие от BMW, инженеры Daimler Chrysler и Ford в сотрудничестве с Ballard, а также Toyota, Honda, General Motors, Nissan выбрали другой способ, они используют водород не в двигателях внутреннего сгорания,

а в топливных элементах. Фактически водородный блок преобразует водород в электрическую энергию, и электродвигатель приводит в движение машину.

Факторы, сдерживающие внедрение водородных технологий

- Более высокая себестоимость, чем у традиционных источников топлива
- Отсутствие водородной инфраструктуры
- Несовершенные технологии хранения водорода
- Дороговизна топливных элементов
- Недоработанность стандартов безопасности, хранения, транспортировки, применения

Производство и хранение водорода

Для хранения 2 кг H_2 сжатого газообразного водорода требуются баллоны массой 33 кг.

Жидкий водород – стационарные и транспортные криогенные контейнеры хранятся при $T = 20K - 17K$ и необходима их теплоизоляция, для 1 кг H_2 – это 6 – 8 кг массы криогенного сосуда, по объёмным характеристикам криогенные сосуды соответствуют хранению газообразного водорода под давлением 40 Мпа

- Химически связанное состояние – хранение и транспортирование водорода в форме аммиака, боргидридов требуется тепло для генерации H_2 , однократное использование.
- Абсорбция в объёме материала – металлогидриды, углеродные нанотрубки, высокая температура выделения ($300 - 500^{\circ}C$), высокая цена, проблема регенерации.
- Химические реакции металлов и сплавов с водными растворами (гидролиз) – проблема регенерации.

Магний и энергоэффективность

- Использование магния и его сплавов в автомобилестроении и авиа-космической промышленности, как самого легкого металла ($1,8 \text{ г/см}^3$), открывает широкие возможности для уменьшения массы, не снижая при этом прочности, жесткости и гибкости.
- Прямое следствие снижения веса транспортных средств – уменьшение расхода топлива со всеми вытекающими экономическими и экологическими выгодами.
- Повышенный интерес к использованию магниевых сплавов

для изготовления деталей и узлов автомобилей и замены ими традиционных, изготавливавшихся из чугуна, стали или алюминия.

- Оксид магния – периклаз, применяемый для футеровки печей, существенно повышает энергоэффективность в металлургии.

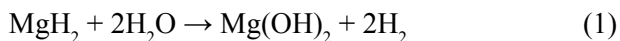
Водородный газ производится главным образом из природного газа или угля, электролизом воды, а также в ближайшем будущем высокотемпературной термохимической конверсией, с использованием солнечной энергией, из биомассы и фотоэлектрохимического разложения воды. Цена газообразного водорода составляет около 5-10 долл./кг в зависимости от способа производства и чистоты. Но цена сжатого H_2 в баллоне для эксплуатации в автомобилях составляет около 50-100 долл./кг. Цена на сжиженный водород еще выше. Энергетическое содержание 10 литров бензина и 1 кг водорода приблизительно одинаково.

Получение и аккумуляция водорода

Проблема аккумуляции водорода может быть решена водородсодержащими соединениями для постепенной генерации водорода. Примером таких соединений являются водородоаккумуляционные и водородсодержащие материалы на основе MgH_2 или гидридов бора натрия ($NaBH_4$), лития ($LiBH_4$), содержащих достаточно водорода в своей структуре. На основе гидридов магния созданы эффективные аккумуляторы-генераторы водорода [1],[2]. Среди гидридформирующих металлов магниевый заслуживает особого внимания, так как его гидрид характеризуется высокой массой (7,65 мас.) и объемным ($0,11 \text{ г/см}^3$) содержанием водорода. Гидрид магния (MgH_2) может быть получен прямым синтезом. Однако кинетические проблемы гидрирования и дегидрирования магния также существенны для материала, накапливающего водород. В последнее время было выполнено несколько исследований [3],[4] в области новых технических решений для преодоления этих недостатков. Они преодолеваются на основе создания нанокомпозитных материалов. Преимуществом использования этих материалов является безопасное хранение, но их недостатком является высокая стоимость, а также сложность их регенерации.

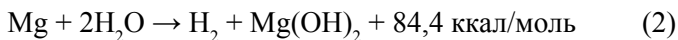
Одной из наиболее перспективных реакций является взаимодействие гидрида магния с водой, в результате чего более 15

мас. % водорода (относительно гидридной массы) выделяется в соответствии с реакцией



В отличие от сложных алюмогидридов и гидридов бора, щелочных металлов, гидрид магния является экологически безопасным Mg(OH)_2 . Тем не менее, гидрид-магниевая система является наиболее распространенным источником водорода. Одно из решений этой проблемы было сделано в работе [4], согласно которой при механической активации с добавлением углерода при взаимодействии с водой выделение водорода увеличивается в 10–15 раз. При такой активации из MgH_2 -графитовых композитов наблюдается выделение 1,280 мл водорода из 1 г композита без дополнительного изменения кислотности водного раствора.

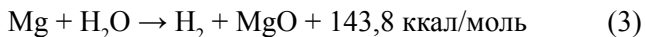
Для получения водорода может быть использована следующая экзотермическая реакция взаимодействия металлического магния с водой при умеренных температурах:



Этой реакции предшествует ионизации магния, $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$, с последующим разложением воды, $2e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ и образованием гидроксида, $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$. На поверхности магния образуется слой гидроксида магния. Для преодоления этого фактора используются добавки к магнию, такие как железо, никель, кобальт и т.д. [5], [6]. Они способствуют интенсивному растворению магния. Другим методом эффективного выделения водорода является увеличение поверхности магния, например, использование суспензии или магниевых порошков в любой среде [7]. Очень эффективный метод генерации водорода разработан авторами патента [8]. Они изобрели гранулы на основе микронного размера магния с небольшими количествами Fe и Si. Эта смесь была погружена в 11%-ный раствор NaCl, что приводило к резкому увеличению выхода водорода и скорости, с которой генерировался водород (до 350 см³ в минуту для 1 г гранулы).

Аналогичный метод описан в [9] с другой активной смесью, обеспечивающей 1013,33 мл/г водорода с максимальной скоростью генерации водорода 499,50 мл·мин⁻¹/г.

Другим способом получения водорода магнием является использование высокотемпературной реакции



Необратимый процесс выделения водорода с использованием магния протекает с массовым содержанием водорода 8,3%. С другой стороны, теплота окисления магния может быть преобразована в электрическую, но не напрямую, а посредством термоэлектрического преобразования. Два способа прямого преобразования:

- 1) с помощью термогенераторов из термоэлементов;
- 2) с помощью термоэмиссионных преобразователей (ТЭП), которые очень перспективны. Их эффективность может быть сопоставима с эффективностью солнечных элементов.

Из вышесказанного следует что производство магниевой термоэлектрической энергии является перспективным направлением.

Магний в электрохимических источниках питания

Магний имеет отрицательный нормальный электродный потенциал $-2,37\text{В}$ (относительно стандартного водородного электрода) [10], который является более отрицательным, чем у алюминия ($-2,31\text{В}$) и цинка ($-1,25\text{В}$) [10],[11]. Таким образом, магниевый анод может теоретически демонстрировать высокую активность и мощность разряда. В то же время магний обладает фарадеевской мощностью $2,205 \text{ А}\cdot\text{ч/г}$, которая ниже, чем у лития ($3,862 \text{ А}\cdot\text{ч/г}$) и алюминия ($2,980 \text{ А}\cdot\text{ч/г}$) [10], но значительно выше чем у цинка ($0,820 \text{ А}\cdot\text{ч/г}$) [11]. 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 с более положительным электрохимическим потенциалом, то при генерации водорода между электродами образуется разность электрических потенциалов и генерируется ток. Первые батареи на основе магния были разработаны в 1940-х годах для удовлетворения потребностей оборонной промышленности. Существуют следующие активные системы: Mg/AgCl , Mg/CuCl , $\text{Mg}/\text{Cu}_2\text{I}_2$, Mg/PbCl_2 , Mg/AgCl .

На рисунке 1 представлен вариант электрохимического генератора водорода по патенту боливийского изобретателя Пачеко [11]. Резервуар 1, заполненный соевым раствором, анодом магния 4 и инертным катодом 5 (например, из углерода, стали и т.д.). Бак закрывается плотным затвором 2, электрод 4 и 5 соединены че-

рез переменный резистор 6. Таким образом, генерируется как водород, так и электрический ток. Скорость генерации водорода обратно пропорциональна нагрузке и может контролироваться. Электрохимический процесс сопровождается образованием и осаждением гидроксида магния на дне резервуара. Для удаления электролита циклирование обеспечивается трубкой 7, в которой установлены фильтр 8, насос 9, теплообменник 10 и регулируемый клапан 11. Насос 9 может работать от электрической энергии, создаваемой электродами. Вторичные (перезаряжаемые) батареи на основе магния находятся на начальной стадии разработки. Такие системы имеют анод из магния или магниевых сплавов, а также сульфиды, оксиды или органические соединения других металлов в качестве катода. Восстановление магния также связано с его нестабильностью в водных растворах, поэтому в электролит добавляются органические комплексы или ионные жидкости [12]. Использование этих органических растворителей делает возможным протекания окислительно-восстановительных реакций с низким перенапряжением и увеличивает их рабочие характеристики.

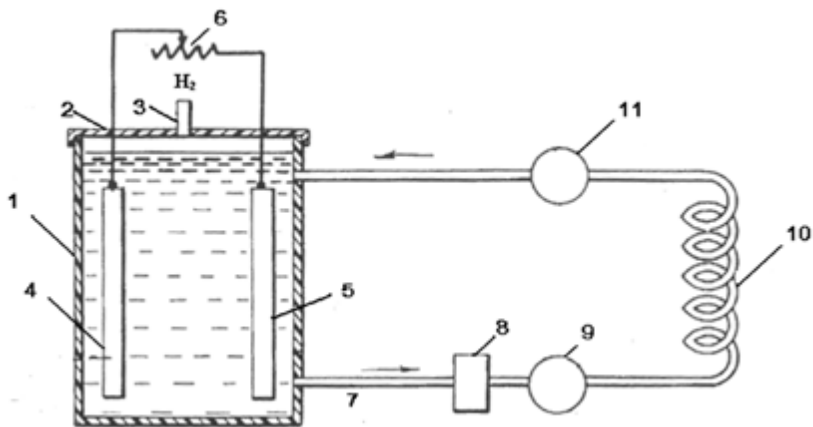


Рис.1. Генератор Пачеко, принятый из [13]

Металло-воздушные топливные элементы (батареи)

Металло-воздушные батареи – это компактные и потенциально недорогие источники тока. Их также называют полутопливными элементами, по аналогии с водород-кислородными топливными

ми элементами, в которых токообразующими агентами являются электрон и протон, которые генерируются при диссоциации молекулы водорода на аноде по реакции $H_2 \rightarrow 2e + 2H^+$. Здесь расходуемым материалом является газообразный водород. В случае метала токообразующей реакцией является, например, $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$. При этом расходуемым материалом является металлический магний, а продуктами реакции – гидроксид магния.

Многие производители предлагают заправочные станции, где потребляемый металл механически заменяется, но немногие разработчики предлагают электрически перезаряжаемые батареи. Металло-воздушные аккумуляторные батареи, особенно литий-воздушные находятся в стадии разработки и пока имеют срок службы всего лишь нескольких циклов, а их энергоэффективность – около 50% [13]. Примечательными характеристиками этих металлических воздушных батарей являются их «дышащий» электрод с использованием кислорода из воздуха в качестве активного компонента катода. Существует несколько видов металлических воздушных батарей на основе различных видов металлов и механизмов их реакций. В принципе, металло-воздушные батареи могут быть разделены на два типа в соответствии с используемыми электролитами. Одна из них – система с использованием водного электролита, который не чувствителен к влаге. Другая – чувствительная к воде система, использующая электролит с апротонными растворителями, подверженный влаге [14].

Поскольку современное электронное оборудование интенсивно внедряется в технику, это приводит к постоянно растущему спросу на источники с высокой плотностью энергии и мощности. В результате исследователи в большой степени сфокусировали внимание на металло-воздушных батареях, хотя они пока еще в стадии развития. Некоторые металлы существенно влияют на водный электролит, а другие нет. Такие металлы, как Cd, Al, кальций, железо, Mg и Zn, наиболее подходят для водных электролитических систем. Сопоставление характеристик различных металло-воздушных батарей показано в таблице 1.

В таблице 1 показаны характеристики некоторых из этих систем по сравнению с другими известными батареями [15].

Как видно из таблицы, система магний–воздух имеет хорошую производительность. Хотя литий-воздушные батареи обладают лучшими свойствами, они нестабильны в водных растворах, но в тоже время магний присутствует в изобилии в природе, он обладает высокой реакционной активностью, имеет низкий вес и

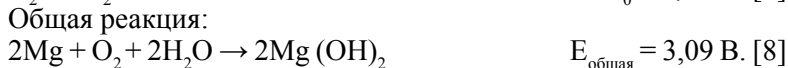
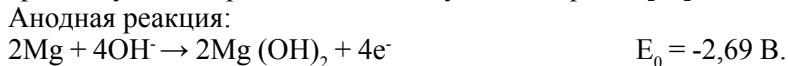
недорог, а также обладает низкой токсичностью и относительно высокой безопасностью.

Табл. 1.

Батареи	Напряжение В	Теоретическая удельная энергия (кВт·ч/кг)
Li-ион	3.8	0.387
Li-воздух	2.91	13.0
Li-сера	2.2	2.6
Zn-воздух	1.65	1.3
Mg-воздух	3.1	6.8

Среди различных металлических аккумуляторов перезаряжаемые магний-воздушные батареи показывают высокое теоретическое напряжение (3,09 В), теоретическую удельную емкость (2205 мА/ч), плотность энергии (3910 Вт*ч/кг), низкую стоимость, низкий вес, экологичность, и большое присутствие как в земной коре, так и в морской воде [16].

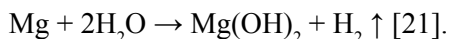
Магний-воздушная батарея состоит из магния в виде анода, электролита и катода, как источник кислорода из воздуха [17],[18]. Катод представляет собой слой катализатора, содержащего активный углерод, и гидрофобные добавки (тефлоновая суспензия в количестве 10-25%), контактирующий со свободным электролитом. Внешний водонепроницаемый слой катода состоит из гидрофобной ацетиленовой сажи, проницаемой для воздуха и непроницаемой для электролита. Электрод усилен металлической сеткой для придания механической прочности, в то же время служащей в качестве коллектора тока [19]. Электрохимические реакции магний-воздушной батареи могут быть представлены следующим образом [20]:



Магнийвый металлический анод

Основные проблемы магний-воздушных аккумуляторов связаны с низкой кулоновской эффективностью традиционных магни-

евых пластин, используемых в качестве электрода, необратимые поляризационные процессы во время разряда и высокие скорости саморазряда. Кроме того продукт разряда представляет собой аморфную массу, которая покрывает нижнюю часть части магниевых анодов, что затрудняет замену магниевых анодов после разряда. Проблема коррозии магниевых электродов, сокращающая их срок хранения и в батареях гораздо более существенна в электролитах со смесью $Mg(ClO_4)_2$ и 14 мас.% NaCl, согласно химической реакции



Были использованы такие защитные материалы, как вспученный полиэтилен Vexag и целлюлоза, чтобы предотвратить осаждение шлама на дно ячейки и минимизировать образование гидроксида магния на катодах [21]. Нагревание из-за саморазряда анода и необратимость элемента является другой проблемой в магниевых-воздушных батареях. Таким образом, требуется системы принудительного водяного или воздушного охлаждения [19], [21].

Поэтому большой научной и технологической задачей является улучшение свойств магниевых электродов для повышения характеристик магниевых-воздушных батарей. В большинстве поллярных органических электролитах объемный магниевый анод не функционирует как обратимый электрод из-за образования пассивирующего барьера при электрохимическом осаждении магния и растворения. Однако были синтезированы графеноподобные наночастицы, такие как MoS_2 (G- MoS_2) и наноразмерные магниевые наночастицы [22]. Комбинация G- MoS_2 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, 95% которой сохранялась после 50 циклов C-D. Были синтезированы сплавы Mg с другими металлами, такими как Al, Zn, Li и церий (Ce), чтобы снизить скорость самокоррозии и улучшить электрохимические свойства. Были сопоставлены коррозионное поведение и разряд сплавов Mg, AZ31 и Mg-Li-Al-Ce в 3,5% -ном растворе NaCl, и результаты показали, что Mg-Li-Al-Ce имеет более высокую электрохимическую активность и более низкую скорость коррозии [22].

Электролиты

Правильный выбор электролита является серьезной проблемой для магниевых-воздушных батарей. Цели, которые должны быть удовлетворены: 1) обеспечение низкой и однородной скорости коррозии магниевого анода, 2) низкая анодная поляризация магния при используемых плотностях тока, 3) быстрое осаждение анодного продукта $Mg(OH)_2$ в электролитах. В литературе упоминается об электролитах, для магниевых-воздушных батарей, таких как $NaCl$, $KHCO_3$, NH_4NO_3 , $NaNO_3$, раствор $NaNO_3$ с HNO_3 , $NaNO_2$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$, $MgBr_2$ и $Mg(ClO_4)_2$ [43]. Чрезмерная пассивация магниевого анода и испарение электролита является основным недостатком.

Был разработан электролит на основе бора, на основе реакции три (3,5-диметилфенила) бора (Me_3B) и $PhMgCl$ в THF [23]. В этом электролите магниевый анод стабилен. Однако улучшенный электролит содержит магниевую соль, предпочтительно, перхлорат кремния, растворенный в органическом растворителе с добавкой, такой как 1-бутил-3-метилимидазолий [24]. Этот электролит замедляет накопление вредного пассивирующего покрытия на магниевом аноде и улучшает характеристике элемента.

Была предложена ионная жидкость – хлорид фосфония ($[P_{6,6,6,14}] [Cl]$) и электролит на основе воды, чтобы стабилизировать границу металл /электролит [25]. Кроме того, более высокое содержание воды в ионном жидком электролите сыграло важную роль в возможном сильном разряде.

Эта же исследовательская группа сообщила о синтезированном гелеобразном электролите, таком как гидратированный органофосфоний-магний (гидроксил) хлорид по сравнению с $[P_{6,6,6,14}] [Cl]$ [26]. Ячейка, использующая синтезированный гель имеет низкий потенциал разряда (-1,52 В по сравнению с $Ag/AgCl$) по сравнению с $[P_{6,6,6,14}] [Cl]$ (-1,65 В относительно $Ag/AgCl$) [26]. Также сообщалось, что магниевых-воздушная батарея с синтезированным гелеобразным электролитом уменьшает выделение водорода.

Необходимы дальнейшие исследования в области разработки новых электролитов, поскольку их свойства определяют выбор катода. Хотя уже достигнуты некоторые серьезные успехи, предстоит еще серьезная работа.

Катод

Пока нет существенного прогресса в отношении улучшения свойств катода для магний-воздушных элементов. Обычно воздушный катод состоит из активного углерода (с добавлением или без добавления промотирующих катализаторов), содержащий тонкоизмельченный гидрофобный полимерный материал и металлическую сетку в качестве коллектора тока [27].

Система магний-воздух (кислород) представляет собой первичную батарею и в то же время представляет собой полупливный элемент в котором вместо водорода металлический магний используется как источник электронов. 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 помещенного 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



Катод обычно представляет собой слой активного углерода, содержащий катализатор и гидрофобные добавки (от 10 до 25%), контактирующие со свободным электролитом. Водонепроницаемый слой катода (внешний слой) представляет собой гидрофобную ацетиленовую сажу, проницаемую для воздуха и непроницаемую для электролита. Для придания механической прочности электрод укрепляется металлической сеткой, которая также служит в качестве токосъемника. После разрядки ячейки гидроксид магния выливается, а анод заменяется новым. Катод может выдерживать много циклов [33].

Хотя магний-воздушные батареи имеют относительно высокое теоретическое напряжение и плотность энергии, их производительность в реальных условиях не так высока. Недостатком магний-воз-

Перспективы использование магния в качестве возобновляемого источника энергии

душных батарей является высокая поляризация и низкий кулоновский КПД. Более того, свойства системы деградируют из-за коррозии магниевого анода реакцией (2). Чтобы преодолеть существующие проблемы с батареями магний-воздух, необходимо изучить и улучшить характеристики анода, катода и электролита. Недавние исследования показали, что магниевые аноды с наноструктурами, способствуют реакционной активности. В качестве электролитов некоторые успехи достигаются за счет использования некоторых ингибиторов выделения водорода, таких как станнаты, соли четвертичного аммония, дитиобурета и их смеси, которые могут быть добавлены в электролит для подавления выделения водорода [28].

Для решения задач, связанных с катодом [28] необходимо интенсифицировать реакцию восстановления кислорода (5). Пути в этой области направлены 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. [29].

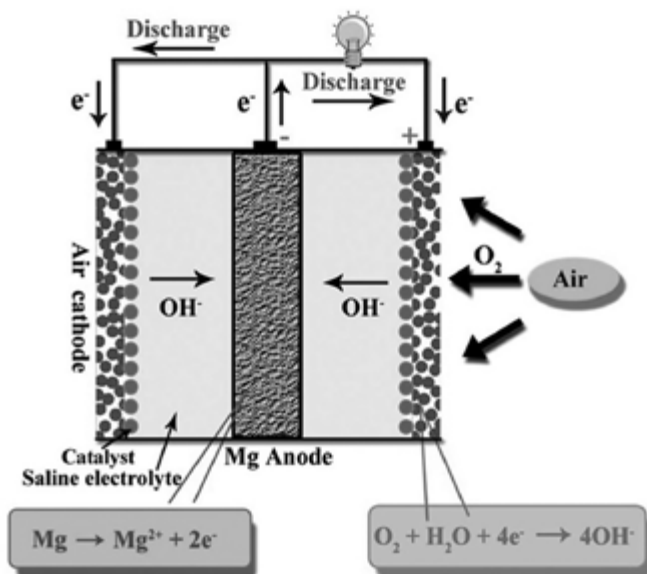


Рис. 2. Структура и принцип работы магний-воздушной батареи [13].

Новый подход представлен в [34] для получения кроме электричества дополнительного водорода. Эта комбинированная система увеличивает общее производство электроэнергии. При подаче полученного водорода в топливный элемент достигается практическая удельная плотность энергии анодных сплавов выше 1200 Вт·ч/кг и 3000 Вт·ч/л.

Магний как источник тепловой энергии

Наконец, необходимо упомянуть о сжигании магния в воздухе, которое выделяет собой большое количество тепловой энергии (25,000 кДж/кг или 6,000 ккал/кг), а также свет и давление. Благодаря этому магний является компонентом взрывчатых веществ и твердого ракетного топлива. Кроме того в реакции магния с водой или паром образуется тепло. В работе [35] он используется для синтеза гидрида магния и получения тепловой энергии. Следует отметить, что это беспламенное тепловыделение. Они применяются для получения горячей воды, химических грелок для наземного применения, например, для обогрева туристов [35],[36]. В этих случаях с помощью добавок, таких как CuCl_2 , можно подавить нежелательное образование водорода [36]. Метод хранения тепловой энергии путем конверсии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в MgO основанная на обратимой системе окиси магния/реакции воды, разработана авторами статьи [37].

Магний в качестве альтернативного источника энергии

Идеальным вариантом альтернативного источника энергии, с точки зрения ученых из Токийского технологического института, может стать магний. Это вещество очень хорошо горит, а получаемый при его сжигании оксид магния можно перерабатывать обратно в магний в условиях чрезвычайно высокой температуры и в вакууме. Как сообщается [38],[39], найден способ утилизации Mg из $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или MgO с помощью лазерной накачки с использованием солнечной энергии. Расчетная цена произведенного магния составляет около \$ 1/кг. В этом случае цена на водород будет составлять 12 долл./кг. Для этого процесса необходим солнечный лазер. С этой целью авторы [38],[39] намереваются усовершенствовать солнечный лазер, чтобы процесс переработки оксида магния стал рентабельным.

Магниевый энергетический цикл

Все вышеупомянутые способы применения магния сопровождаются образованием гидроксида магния или оксида. Для их превращения в металлический магний необходимо растворить магний в соляной кислоте с получением водного раствора $MgCl_2$. Затем, согласно традиционному методу, $MgCl_2$ следует обезвоживать для получения расплава с последующим высокотемпературным электролизом. Это очень энергоемкий процесс (18 – 20кВт на 1кг магния). Другим методом является карботермическое восстановление MgO , которое также связано с значительными энергетическими затратами. Для покрытия этих расходов предлагается использовать альтернативные источники энергии (гидроэнергия, солнечная энергия, ветер). Сейчас цена на металлический магний составляет около 2,2 – 2,5 долл./кг, поэтому цена на водород, полученная из магния в соответствии с реакцией (1), составляет около 30 долл./кг. Поэтому необходимо значительно снизить стоимость получения металлического магния путем поиска новых технологий его производства.

Альтернативный метод производства магния

Традиционным способом получения реактивных металлов является электролиз расплавов солей металлов, потребляющий огромное количество энергии. Процесс, разработанный Пиджемом, является энергоемким и трудоемким.

За последние 20 лет этот наименее эффективный и «грязный» метод производства магния, стал самым распространенным в Китае (80-85% мирового производства магния).

Себестоимость продукта при традиционных методах производстве магния составляет минимум 1600-1800 \$ /тонна при неразрешимых экологических проблемах.

Магний с такой себестоимостью экономически не эффективен для развития производства энергии и водорода.

Согласно прогнозной оценке мирового рынка магния в ближайшие годы, общее производство магния увеличится с нынешних 1 млн до 1.5 млн тонн в год.

Учитывая возможное использование магния в энергетике, этот рост вполне реален.

Альтернативная технология получения магния изобретена в нашей компании [40]. Она основана на 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 из-за расщепления воды. Среди таких металлов – 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 ООО «Экоатом». За это время разработаны: новые типы мембранных электролизеров, электродиализаторов и связанные с извлечением из растворов различных металлов технологические режимы, соответствующие электролиты и оптимальные технологические схемы производственных процессов. Технология является уникальной по экологичности и безопасности производства, а также обладает исключительными технико-экономическими параметрами, значительно превосходящими традиционные технологии производства порошкового металлического магния. Согласно предварительным исследованиям, себестоимость магния, производимого новой технологией ООО «Экоатом» в виде порошка, оценивается в **550 \$/тонна**. Магний с такой себестоимостью уже целесообразно использовать в энергетике.

Преимущества технологии ООО «Экоатом» по сравнению с традиционными

- 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 электро-мембранного 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, чем обеспечивается гибкость и удобство эксплуатации.

Технология является уникальной с точки зрения экологии и безопасности производства, а также обладает исключительными технико-экономическими параметрами, значительно превосходящими традиционные технологии производства порошкового металлического магния.

Технологическая схема производства порошкового металлического магния

Как отмечалось, все вышеупомянутые способы использования магния сопровождаются образованием гидроксида или оксида магния. Для их превращения в металлический магний необходимо растворить магний в соляной кислоте с получением водного раствора $MgCl_2$. Затем, согласно традиционному методу, $MgCl_2$ следует обезвоживать для получения расплава с последующим высокотемпературным электролизом. Это очень энергоемкий процесс (18 - 20кВт на 1кг магния). Другим методом является карботермическое восстановление MgO , которое также связано с значительными энергетическими затратами. Для покрытия этих расходов предлагается использовать альтернативные источники энергии (гидроэнергия, солнечная энергия, ветер). Сейчас цена на металлический магний составляет около 2,2 – 2,5 долл./кг, поэтому цена на водород, полученная из магния в соответствии с реакцией (1), составляет 30 долл./кг. Значительно снижается стоимость металлического магния путем применения нашей новой технологий производства:

Этот низкотемпературный метод и герметичный аппарат основаны на электродиализе. Здесь используется практически инертная среда, в которой металлический элемент M регенерируется (восстанавливается) из иона металла M^{z+} , причем инертная среда представляет собой проводящий, но химически нейтральный раствор, который циркулирует в нейтральной катодной камере. Экстрактор металла включает в себя ионообменную систему, разделенную на одну или несколько катионных ионообменных ячеек и ионно-обменный блок.

Помимо использования электродиализных камер, ноу-хау метода заключается в использовании металлов (которые являются жидкими при комнатной температуре, например, Hg, Ga и их сплавы) в качестве проводящей среды в экстракторе металлов, а также для промывки полученных металлов из катода органически-

ми 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 в виде соляной кислоты. Вместо хранения водорода в тяжелых резервуарах или в холодильниках магний можно безопасно хранить на борту транспортных систем и подавать в солевую форму порошка, брикетов или суспензии. Принципиальная схема получения магния из водного раствора хлорида магния приведена ниже:



Рис. 3. Блок-схема технологического процесса.

Проведем расчеты и сравним использование магния и бензина. Цена бензина составляет 3 долл./галлон (1,1 долл./кг), а для пробега в 100 км требуется 4 кг. Общая стоимость бензина на 100 км составляет около 4,4 доллара США. 1 кг H_2 достаточен для пробега в 100 км. 12 кг металлического магния генерируют 1 кг H_2 и пробег в 100 км, а цена на это количества магния, произведенного по новой технологии ООО «Экоатом», составит 6 долларов. Таким образом, применение магния в качестве топлива для движения может быть конкурентоспособным с бензином, не говоря уже о других преимуществах, связанных с безопасностью и экологичностью.

Перспективы использование магния в качестве возобновляемого источника энергии

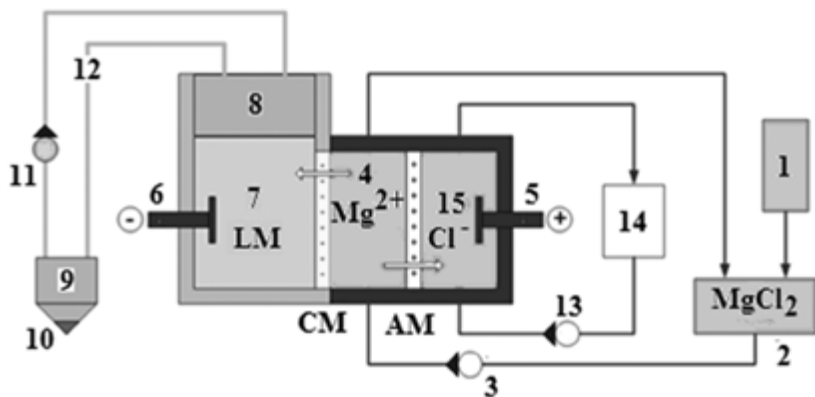


Рис. 4. Принципиальная схема получения магния из водного раствора хлорида магния: 1 – Резервуар для водного раствора MgCl₂; 2 – Бак циркуляции водного раствора MgCl₂; 3, 11, 13 – Насосы; 4 – Камера электролизатора для водного раствора MgCl₂; 5, 6 – Электроды; 7 – Катод из жидкого металла; 8 – Нейтральный 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.



Рис. 5. Вид экспериментальной установки получения металлического магния из водных растворов MgCl₂.

Стоит отметить, что недавно Корейский институт науки и техники (KIST) разработал электрический автомобиль с топливным элементом с использованием магния который проехал 800 км.

Магний имеет другие существенные преимущества по сравнению с другими веществами, а именно:

1. Использование магния в автомобильной и аэрокосмической промышленности как один из самых легких металлов для снижения веса и экономии энергии.

2. Отходы от использования магния, оксида магния и гидроксида не только экологически безопасны, но и представляют полезные вещества с точки зрения медицины. Также оксид магния является основным сырьем для огнеупорных материалов, специальных цементов, наполнителей для полимеров, красок и т.д.

3. Ресурсы магния в земной коре практически неисчерпаемы (гораздо больше, чем углерода). Основными твердыми источниками магния являются доломит и ультраосновные породы, такие как оливин и серпентин, которые также доступны в Армении. Только океаны, моря и соленые озера содержат около 10^{17} тонн магния (4 кг магния в одном кубометре морской воды) [40].

В связи с тем, что новая технология не энергоемкая, появляется возможность использования ее при аккумуляции солнечной энергии способом получения металлического магния или же оксида магния. Ниже показана схема реализации этой идеи.

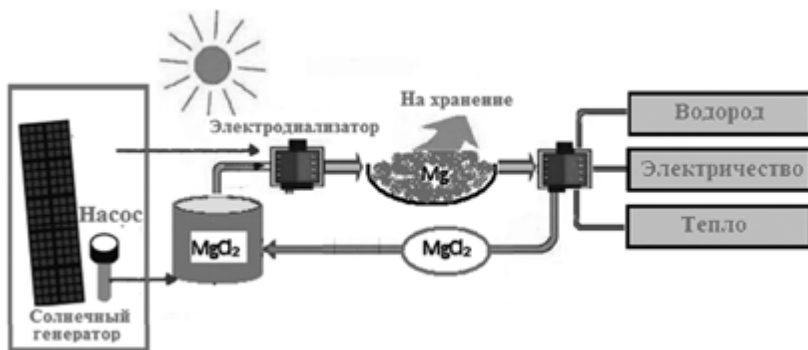


Рис. 6. Схема накопления и использования солнечной энергии.

Как отмечалось, при использовании магния для энергетических целей всегда образуются окись или же гидроокись магния. Для организации непрерывного энергетического цикла возникает необ-

Перспективы использование магния в качестве возобновляемого источника энергии

ходимость регенерации этих вторичных продуктов с получением металлического магния. Ниже показана схема такой реализации.



Рис. 7. Магниевый энергетический цикл.

Версия технологии получения оксида магния из ультраосновных пород разработана учеными ООО «Экоатом» и описана в [41]. Она основана на выщелачивании горных пород соляной кислотой с получением оксидов магния и кремния. Наконец, следует отметить важность использования магния, которая прекрасно раскрывается в книге «Цивилизация магния» [42]. В этой книге рассказывается о том, как магний можно использовать для металлических воздушных топливных элементов для автомобилей и электростанций. Автомобиль с цинк-воздушным топливным элементом достиг пробега в 600 км в 2003 году, а магний-воздушный топливный элемент может давать в 3 раза больше энергии и он в 7,5 раза эффективнее литий-ионной батареи. Лазер с солнечной накачкой регенерирует металлический магний из сжигаемого оксида магния. В книге также описывается, как недорогое опреснение с помощью солнечной энергии станет перспективным решением проблемы глобального дефицита воды.

Список литературы

1. T. Williams, «Reaction and Thermal Modeling of a Packed Bed Reactor for Hydrogen Storage», in *Proc. of the COMSOL Conference*, Boston, 2007.
2. A. Du, S.C. Smith, G.Q. Lu. «First-principle studies of the formation and diffusion of hydrogen vacancies in magnesium hydride», *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 8360–8365, Jun. 2007.
3. J. Solberg, S. Løken, J.P. Mæhlen, R.V. Denys, M.V. Lototsky, B.P. Tarasov, V. Yartyts. «Nanostructured Mg-Mn-Ni hydrogen storage alloy: structure-properties relationship», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446-447, pp.114–120, Oct. 2007.
4. P. Larsson et al., Role of catalysts in dehydrogenation of MgH_2 nanoclusters, in *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, vol. 105 no. 24, pp.8227–8231, Jun. 2008.
5. M. Fidelman, «Galvanic Hydrogen Producer», US Patent 3256504, 1966.
6. V.I. Kirillov, A.N. Yastrebov. «Magnesium Alloy for Hydrogen Production», US Patent 5494538, 1996.
7. C.T. Cheng. «Portable Hydrogen Generation Using Metal Emulsion», US Patent 6834623, 2004.
8. T. Wang, W. Scrivan, J. Zimmerman, S. Seaman. «Hydrogen Generation Using Compositions Including Magnesium and Silicon», US Patent 8808663 B2, Aug. 2014.
9. C. Wang, T. Yang, Y. Liu, J. Ruan, S. Yang, X. Liu. «Hydrogen generation by the hydrolysis of magnesium–aluminum–iron material in aqueous solutions», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 21, pp. 10843–10852, July 2014.
10. D. Cao, L. Wu, Y. Sun, G. Wang, Y. Lu. «Electrochemical behavior of Mg–Li, Mg–Li–Al and Mg–Li–Al–Ce in sodium chloride solution», *Journal of Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 624–630, Mar. 2008.
11. A.R. Suresh Kannan, S. Muralidharan, K.B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali. «Corrosion and anodic behaviour of zinc and its ternary alloys in alkaline battery electrolytes», *Journal of Power Sources*, vol. 57, no. 1, pp. 93–98, Sept.-Dec. 1995.
12. F. Pacheco. «Hydrogen Generator», US Patent 6834623, Dec. 2004.
13. Y. Yan. Ionic Liquid Electrolytes in Mg–Air Batteries, Dissertation, Institute for Frontier Materials Deakin University, Jan. 2016.
14. Z. Peng, S.A. Freunberger, Y. Chen and P.G. Bruce. *Science*, 337 (6094), 563 (2012).
15. S.T. Kim, J.S. Lee, R. Cao, N.S. Choi, M. Liu, K.T. Lee and J. Cho *Adv. Energy Mat.*, 1 (1), 34 (2011).
16. T. Zhang, Z. Tao and J. Chen. «Magnesium-air batteries: from principle to application», *Mater. Horiz.*, vol. 1, pp.196–206, Jan. 2014.
17. J. Chen and F. Cheng. *Acc. Chem. Res.*, 42 (6), 713 (2009).

18. A. Weidenkaff, S.G. Ebbinghaus and T. Lippert. *Chem. Mater.*, 14 (4), 1797 (2002).

19. W. Yang, S. Yang, G. Sun, and Q. XIN. *Chinese Journal of Power Sources*, 3, 16 (2005).

20. G. Martoian, G. Karamyan, L. Gagiyan, and S. Soulayman. *Prospects of Magnesium Energy*. [http://syreengov.sy/archive/docs/File/ICRE8-5-2010/ICREARTICLES/Fuel cells and hydrogen energy/009-116.pdf](http://syreengov.sy/archive/docs/File/ICRE8-5-2010/ICREARTICLES/Fuel%20cells%20and%20hydrogen%20energy/009-116.pdf) [accessed 03.01.2013]

21. R. Hamlen, E. Jerabek, J. Ruzzo and E. Siwek, *J. Electrochem. Soc.*, 116(11), 1588 (1969).

22. W. Li, C. Li, C. Zhou, H. Ma and J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 118(36), 6155 (2006).

23. Y. Ma, N. Li, D. Li, M. Zhang and X. Huang, *J. Power Sources*, 196(4), 2346 (2011).

24. Y. Guo, F. Zhang, J. Yang, F. Wang, Y. NuLi and S. Hirano. *Energy Environ. Sci.*, 5, 9100 (2012).

25. Z. Jiang, R. Sirotnina and N. Iltchev. US Patent 8,211,578, 2012.

26. T. Khoo, P.C. Howlett, M. Tsagouria, D.R. MacFarlane and M. Forsyth. *Elec-trochim. Acta*, 58, 583 (2011).

27. T. Khoo, A. Somers, A.A.J. Torriero, D.R. MacFarlane, P.C. Howlett and M. Forsyth. *Electrochim. Acta*, 87, 701 (2013).

28. W.H. Hoge. US Patent 4,906,535, 1990.

29. O. Hasvold, T. Lian, E. Haakaas, N. Størkensen, O. Perelman, S. Cordier. «CLIPPER: a long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea», *Journal of Power Sources*, vol. 136, no. 2, pp. 232-239, Oct. 2004.

30. S.D. Korolenko, F.V. Makordey, L.D. Konovalenko, I.N. Barba, L.I. Korolenko. «Magnesium-air primary current source. Technology and designing in electronic apparatuses», *Energy electronics*, no. 6, pp. 26-29, Oct. 2007 (in Russian).

31. M.G. Medeiros, R.R. Bessette, C.M. Deschenes, D.W. Atwater. «Optimization of the magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for long duration testing», *Journal of Power Sources*, vol. 96, no. 1, , pp. 236-239, Jun. 2001.

32. R. Hahn, J. Mainert, F. Glaw, K.-D. Lang. «Sea water magnesium fuel cell power supply», *Journal of Power Sources*, vol. 288, pp. 26-35, Aug. 2015.

33. M. Wierse, R. Werner, M. Groll. «Magnesium hydride for thermal energy storage in a small-scale solar-thermal power station», *Journal of the Less Common Metals*, vol. 172-174, part 3, pp.1111-1121, Aug. 1991.32. S.A. Black, J.F. Jenkins, «Sandwiched Structure for Production of Heat and Hydrogen Gas», US Patent 3942511, Mar. 1976.

34. I.A. Kramer, K. Kustin. «Water-Activated Chemical Heater with Suppressed Hydrogen», US Patent 5517981, Jun.1994.

35. Y. Kato Development of a Magnesium Oxide/Water Chemical Heat Pump For Efficient Energy Storage and Utilization, V Minsk International Seminar «Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators» Minsk, Belarus, 2003, pp.129–140.

36. T. Yabe, Y. Suzuki and Y. Satoh. «Renewable Energy Cycle with Magnesium and Solar-Energy-Pumped Lasers», *Renewable Energy & Power Quality Journal*, Vol.1, No.12, April 2014, paper 236.

37. T. Saiki1, S. Uchida, T. Karita1, K. Nakamura, Y. Nishikawa, S. Taniguchi, Y. Iida. «Recyclable metal air fuel cells using sintered Magnesium paste with reduced Mg nanoparticles by high-repetitive Ns pulse laser ablation in liquid», *International Journal of Sustainable and Green Energy*, vol. 3, no. 6, pp.143–149, Nov. 2014.

38. G.A. Martoyan. «Extraction of Metals», US Patent Application 20130233720 A1, Sep. 2013.

38. D. Cao, L. Wu, G. Wang, Y. Lu. Electrochemical oxidation behavior of Mg–Li–Al–Ce–Zn and Mg–Li–Al–Ce–Zn–Mn in sodium chloride solution, *Journal of Power Sources*, vol.183, no. 2, pp. 799–804, Sept. 2008.

39. Hovhannisyan H., Abovyan S., Karamyan G. «Waste-free hydro-metallurgical extraction of magnesium and other metals from rock formation of varying olivine content», International Patent Application WO 2005098062, 2005.

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

41. S. Sathyanarayana and N. Munichandraiah, *J. Appl. Electrochem.*, 11(1), 33 (1981).

Отделение физических наук

Р.К. Костанян, Г.Г. Карамян, П.И. Ивашкин,
М.М. Калугин, Г.А. Мартоян

**Перспективы использование магния в качестве
возобновляемого источника энергии**

Формат 60 x 84/16
Гарнитура Таймс
Усл. печ. л. 1,6. Усл. изд. л. 1,13
Тираж 20 экз.

Издатель – Российская академия наук

Подготовлено к печати
Управлением научно-издательской деятельности РАН

Отпечатано на оборудовании Управления делами РАН

Издано в авторской редакции

Издается в соответствии с распоряжением
президиума Российской академии наук
от 24 октября 2017 г. №10106-765,
распространяется бесплатно.