

*Патлун Д. В., аспірант, Згонник Я. О., магістр, Макеева І. С., доцент*

*Київський національний університет технологій та дизайну*

### **МЕТАЛ-ГІДРИД – ПОВІТРЯНИЙ АКУМУЛЯТОР ЯК АЛЬТЕРНАТИВА ТРАДИЦІЙНИМ ХІМІЧНИМ ДЖЕРЕЛАМ СТРУМУ**

**Анотація.** В даній роботі представлено теоретичне обґрунтування та практичне значення використання метал-гідрид – повітряного акумулятору як альтернативи традиційним хімічним джерелам струму. Синтезовано перманганат срібла, який може бути використано у якості каталізатору процесу катодного відновлення кисню. Створено прототип лабораторного метал-гідрид – повітряного акумулятора та досліджено його розрядні характеристики. Результати отриманих даних свідчать про те, що досліджувана система може бути використана як джерело живлення у різноманітних сферах техніки.

**Ключові слова:** хімічні джерела струму, електрохімічна енергетика, водень сорбуючі сплави, каталіз, повітряний електрод, перманганат срібла.

*Patlun D., Zghonnyk Y., Makyeyeva I.*

*Kyiv National University of Technologies and Design*

### **METAL HYDRIDE – AIR BATTERY AS AN ALTERNATIVE TO TRADITIONAL CHEMICAL POWER SOURCES**

**Abstract.** In this paper, we submit theoretical foundation and practical importance of the use metal hydride – air battery as an alternative to traditional chemical power sources. We synthesized silver permanganate, which can be used as a catalyst for the cathodic oxygen reduction. We designed a laboratory prototype of metal hydride – air battery and studied its discharge characteristics. The results of the obtained data indicate that the studied system can be used as a power source in various fields of technology.

**Keywords:** chemical power sources, electrochemical energy, hydrogen storage alloys, catalysis, air electrode, silver permanganate.

**Вступ.** Використання хімічних джерел струму в життєдіяльності людства стрімко зростає з кожним роком. В першу чергу це пов'язано з доступністю пристроїв, що можуть працювати незалежності від доступу до електрозабезпечення, смартфонів, ноутбуків, тощо. Також світова автомобільна промисловість активно впроваджує використання акумуляторів замість або в парі з традиційними двигунами внутрішнього згоряння. Початок російського вторгнення в Україну актуалізував іншу сферу використання хімічних джерел струму – прилади військового призначення та дрони.

Одними з найбільш використовуваних традиційних хімічних джерел струму є нікель-метал-гідридні акумулятори (Ni-MH). В якості анодних матеріалів таких акумуляторів використовують сплави-сорбенти водню – метал-гідриди. Окисником, або катодним матеріалом, є гідроксид нікель Ni(OH)<sub>2</sub>. Основними перевагами такої системи є досить висока питома енергія (близько 60 Вт·год/кг), відсутність ефекту пам'яті, низький саморозряд та висока безпечність [1]. Проте, у Ni-MH акумуляторів є і ряд недоліків, в першу чергу це зростання світової ціни на нікель, який складає майже 70% загальної маси батареї. Також низька питома ємність катодного матеріалу (майже в два рази менша, ніж у анодного) обмежує загальні енергетичні можливості батареї. Тому останнім часом відбувається пошук можливих альтернативних окисників для розряду метал-гідридної системи [2].

Одним з найбільш відомих та розповсюджуваних окисників в природі та промисловості є кисень. Головною перевагою його використання є висока хімічна активність та можливість використовувати повітря як майже необмежене джерело

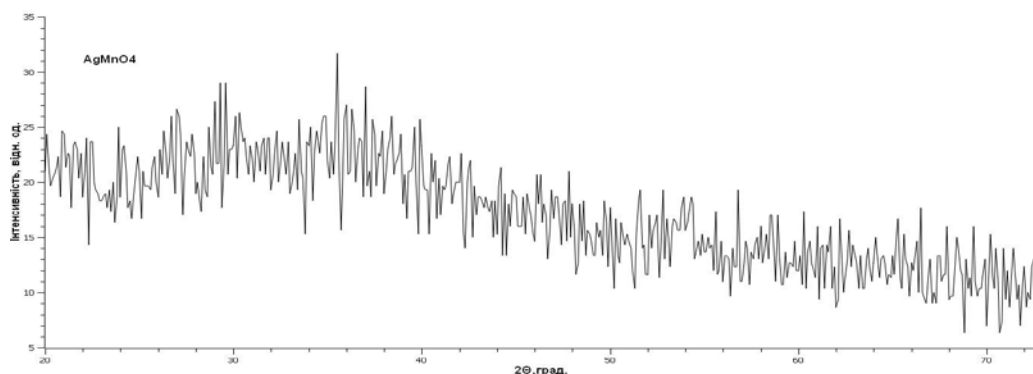
кисню. Застосування кисню в хімічних джерелах струму відбувається майже з початком розвитку електрохімічної промисловості. Це можуть бути як традиційні метал-повітряні елементи, так і досить новітні кисневі паливні елементи. Тому у ряді досліджень для розряду метал-гідридного електроду було запропоновано використовувати кисень [3, 4]. На жаль, застосування кисню або повітря в хімічних джерелах струму має ряд недоліків. В першу чергу це пов'язано з високою технологічною складністю, так званих, газодифузійних повітряних електродів, які мають безперешкодно доставляти молекули кисню до поверхні розділу фаз електрод-електроліт. Для цього додають спеціальні гідрофобізуючі добавки, наприклад тефлон, та вуглецеві матеріали з високою питомою поверхнею. Такими матеріалами може бути активоване вугілля, вуглецеві сажі, графен, нанотрубки та інші. Іншою проблемою, що виникає при роботі повітряних електродів у парі з метал-гідрідами, є карбонізація електроліту [5]. Таке явище пов'язане з необхідністю для роботи метал-гідридного сплаву використовувати висококонцентровані розчини гідроксиду калію КОН. Вуглекислий газ, що в певній кількості міститься у повітрі, взаємодіє з молекулами електроліту утворюючи карбонати  $K_2CO_3$  та гідрокарбонати калію  $KHCO_3$ . Цей процес є небажаним, оскільки утворення солей карбонатів знижує загальну концентрацію електроліту та приводить до забивання отворів для проходження кисню осадами солей. Для запобігання цього явища можна використовувати повітря, що було попередньо очищене від вуглекислого газу, або спеціальні мембрани, що запобігають його проникненню до електроліту [6].

Основною проблемою, що запобігає широкому розповсюдженню повітряних електродів, є необхідність використання каталізаторів. Без каталізаторів процес відновлення кисню протікає повільно, з високими енергетичними обмеженнями. Найбільш ефективними каталізаторами справедливо вважаються платина Pt та її похідні, а саме рутеній Ru, їх сплави різного складу. Проте, використання платинових каталізаторів відновлення кисню обмежується їх високою вартістю та схильністю до негативного процесу «отруєння», що пов'язаний з адсорбцією платиновим каталізатором різних органічних чи неорганічних газів, що знаходяться в повітрі. Тому останніми роками відбувається пошук альтернативних матеріалів, які би не поступалися ефективності платинових каталізаторів, але мали порівняно меншу вартість. Серед хімічних сполук, що можуть використовуватися як каталізатори відновлення кисню, відомо про використання металевого срібла та його сполук, оксидних матеріалів різного типу (простих оксидів, шпінелів, піровскітів), таких як  $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $La_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $LaNiO_3$ ,  $LaMnO_3$  [7]. Такі композити забезпечують оптимальний баланс активності відновлення кисню і хімічної стійкості в лужному електроліті. Також відомо про використання у якості каталізаторів провідних полімерів, для прикладу, поліпіролу (PPy) та поліаналіну (PANI) [8]. Слід зазначити, що визначити вплив складу каталізатора, конструкції електролізера і структури повітряного катода на продуктивність повітряного електроду з аналізу наявних публікацій досить важко, через відмінності умов випробувань, способів виготовлення електродів та інших відмінностей.

**Постановка завдання.** Основним завданням нашого дослідження було створення лабораторного прототипу метал-гідрид – повітряного акумулятору. Досягнення цього завдання вимагало вирішення наступних задач:

1. Отримання та визначення електрохімічних характеристик водень сорбуючого сплаву для негативного електроду.
2. Синтез та визначення електрохімічних властивостей каталізатору.
3. Створення лабораторного прототипу метал-гідрид – повітряної комірки та її тестування.

**Результати.** У якості матеріалу негативного електроду було отримано та досліджено водень сорбучий сплав складу  $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$ , у якому лантан La було замінено на суміш лантаноїдів, так званий мішметал (Mm). За допомогою цього владосся знизити кінцеву вартість батареї. Частина нікелю Ni була легована іншими металами, кобальтом Co, алюмінієм Al та манганом Mn. Як відомо з літературних джерел, таке легування покращує кінетичні характеристики сплаву та його циклічну стійкість. Для проведення електрохімічних досліджень з цього сплаву були виготовлені електроди, у якості струмопровідної добавки та зв'язувальної матриці використовували мідний порошок у концентрації 75%. Ємність електродів, виготовлених з представленого сплаву, становить близько 300 мА·год/г. Більш детально метод отримання та характеристики цього матеріалу викладені в нашому попередньому дослідженні [9].



Джерело: розроблено авторами.

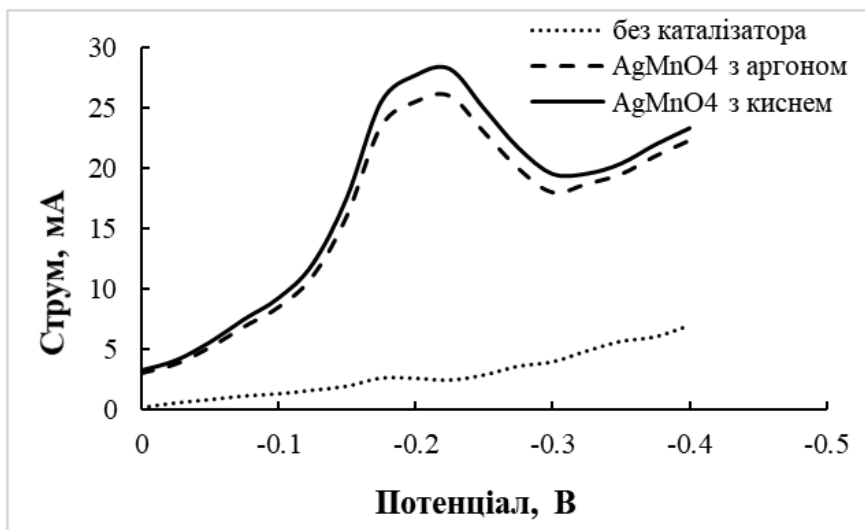
Рис. 1. Дифрактограми порошку  $AgMnO_4$

У якості каталізатору катодного відновлення кисню було запропоновано використовувати перманганат срібла  $AgMnO_4$ . На нашу думку, такий каталізатор може поєднувати ефективність каталізаторів, що містять срібло Ag, та сполук мангану, що також часто використовуються в повітряних електродах. Представлений каталізатор було одержано методом золь-гель осадження з розчинів нітрату срібла  $AgNO_3$  та перманганату калію  $KMnO_4$  з концентраціями 0,3 моль/л. Отриманий порошок фільтрували на вакуумній воронці Бюхнера та сушили при  $100^\circ C$  протягом 5 годин у вакуумі. Дослідження структури методом дифракції рентгенівського випромінювання показало, що отриманий каталізатор є псевдо-аморфним (рис. 1).

Для виготовлення матриці газодифузійного повітряного електроду використовували вуглецеву сажу марки Timcal C65 та 60% водну суспензію політетрафторетилену (ПТФЕ) у співвідношенні 5 до 1. Суміш перетирали в агатовій ступці з додаванням спирту до утворення однорідної маси. Потім до неї додавали 5% порошку каталізатору, перемішували знову та сушили при  $100^\circ C$  3 години у вакуумі. Виготовлення електродів відбувалося шляхом пресування композиту ручним пресом. В якості електроліту використовували 7 М розчин КОН. Електрохімічні дослідження проводились з використанням потенціостату-гальваностату MTech SPG-500F [10], протиелектрод – платинова пластина, електрод порівняння – ртутно-оксидний (Hg/HgO). Робоча поверхня електродів складала  $3\text{ см}^2$ .

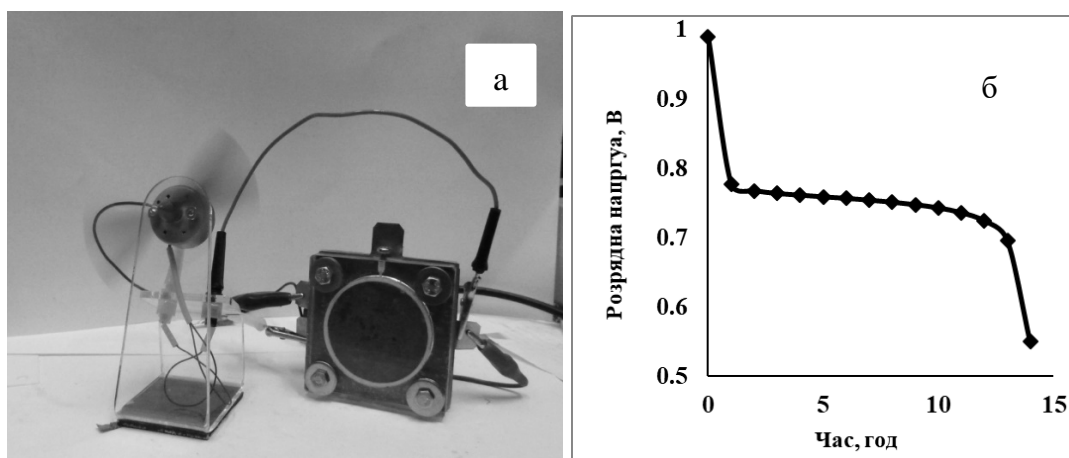
Дослідження електрохімічних властивостей повітряних електродів як з додаванням, так і без додавання каталізатору, представлено на рис. 2. Катодні потенціодинамічні криві зняті з швидкістю розгортки потенціалу 10 мВ/с. Отримані дані показують, що досліджуваний каталізатор дійсно є електрохімічно активним. При додаванні 5% каталізатору до електроду спостерігається підвищення струму майже в 2 рази. Відбувається поява характерного піку при значенні потенціалу  $-0.2\text{ В}$ . Також були

проведені дослідження поведінки електродів при насиченні електроліту інертним газом (аргоном Ar). При цьому спостерігається незначне зменшення значення струму на всій області потенціалів. Отримані дані свідчать, що представлений каталізатор дійсно прискорює процес катодного відновлення кисню.



Джерело: розроблено авторами.

Рис. 2. Визначення електрохімічних властивостей електродів з додаванням 5% каталізатора AgMnO<sub>4</sub>



Джерело: розроблено авторами.

Рис. 3. Зовнішній вигляд (а) та розрядна крива (б) лабораторної комірки метал-гідрид – повітряного акумулятора

По попередньо створеній моделі було виготовлено прототип лабораторної метал-гідрид – повітряної комірки (рис. 3, а). З її особливостей можна відзначити особливу конструкцію повітряного електрода, який однією стороною контактує з повітрям, а іншою – з електролітом. На рисунку 3 (б) представлений розряд метал-гідрид – повітряного елемента в гальваностатичному режимі. Повний розряд акумулятор струмом 10 mA відбувається за 14,5 години, розрядна ємність електрода близька до 235 mA·год/г. Напруга при розряді досить стійка і становить в середньому 0,76 В. Маса комірки рівна 50 г, таким чином питома енергія елемента рівна 0,167 Вт·год/кг.

**Висновки.** Таким чином, у цій роботі показана технічна можливість роботи метал-гідрид – повітряного акумулятору. Було отримано та досліджені соборційні

властивості гідридного сплаву  $MmNi_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}$ . За допомогою осадження золь-гель методом одержано порошок каталізатору  $AgMnO_4$ . А проведені електрохімічні дослідження показують, що він дійсно ефективно пришвидшує реакцію катодного відновлення кисню. Створено прототип лабораторної метал-гідрид – повітряної комірки, та проведено розряд виготовлених електродів. Під час розряду струмом 10 мА елемент показав середню напругу 0,76 В та енергію 0,167 Вт·год/кг.

Отримані результати показують перспективність подальшого дослідження представленого типу акумуляторів. Так, заміна нікель-оксидного електроду на повітряний суттєво зменшує вагу та вартість електроду (зниження вмісту нікелю Ni приблизно на 60%), що в свою чергу теоретично підвищує питому енергію акумулятору.

Використання представленої батареї може стати альтернативою традиційним хімічним джерелам струму, таким як нікель-метал-гідридні, свинцево-кислотні. А їх висока безпечність, навіть дозволяє конкурувати з літій-іонними акумуляторами. До сфер застосування метал-гідрид – повітряної системи можна віднести автомобільний транспорт, живлення дронів, різноманітних військових приладів, таких як тепловізори, приціли, рації, тощо.

### Список використаної літератури

1. Tliha M., Khaldi C., Boussami S., Fenineche N. E. Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013. Vol. 18, № 3. P. 577–593.
2. Shcherbakova L. G., Kolbasov G. Ya., Solonin Yu. M. Photoelectrochemical cell for hydrogen accumulation: the cathodes characteristics. *Hydrogen materials and chemistry of carbon nanomaterials: ICHMS'2009 IX International Conference*. Kiev: AHEU, 2009. P. 16–19.
3. Kuriyama N., Kiyobayashi T., Chen J., Chartouni D. Metal hydride fuel cell with intrinsic capacity. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 27, № 9. P. 577–593.
4. Ananth M. V., Manimaran K., Arul I., Sureka N. Influence of air electrode electrocatalysts on performance of air-MH cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32, № 17. P. 4267–4271.
5. Chang C., Ten-Chin W. Kinetics and mechanism of oxygen reduction at hydrous oxide film-covered platinum electrode in alkaline solution. *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 52. P. 623–629.
6. Yasir A., Muhammad R., Yijun Z., Zongping S. Metal-free carbon based air electrodes for Zn-air batteries: Resent advantages and perspective. *Materials Research Bulletin*. 2021. Vol. 140. Art. 111315.
7. Guanghui X., Liting Y., Jinsheng Li, Changpeng L., Wei X., Jianbing Z. Strategies for improving stability of Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Advanced Sensor and Energy Materials*. 2023, Vol. 2. Art. 100058.
8. Khomenko V. G., Barsukov V. Z., Katashinskii A. S. The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50, № 7–8. P. 1675–1683.
9. Патлун Д. В., Щербакова Л. Г. Дослідження процесів утворення та накопичення водню сплавами типу  $AB_5$  при контактному заряді з цинковим електродом. *Вісник КНУТД*. 2019. № 6 (140). С. 125–133.
10. Пацай І. О. Контролер MTEch SPG-500F. URL: <http://mtech-lab.com.ua/devices.htm>.