

Підсекція «Прогресивні хімічні та електрохімічні технології і матеріали»

УДК 621.355.82

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ВОДЕНЬСОРБУЮЧОГО ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ ОБОРОТНОЇ ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОМІРКИ

Студ. Д.В. Патлун, гр. МГТЕ-18

Науковий керівник проф. Барсуков В.З.¹

Науковий керівник к.х.н. Щербакова Л.Г.²

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України

В останні роки виникла ідея створення нового перспективного джерела струму – фотоелектрохімічного елемента з металгідридним електродом, основною перевагою якого є його компактність та висока безпека зберігання водню. Для ефективної роботи такого джерела воденьсорбуючий електрод повинен володіти рядом характеристик, а саме: легкою активацією, високою швидкістю сорбції/десорбції водню, циклічною стійкістю.

Метою роботи є визначення кількісного та якісного складу, електрохімічних характеристик сплаву-сорбенту водню, для використання його у якості воденьсорбуючого електроду в металогідрид-повітряному елементі фотоелектрохімічної комірки.

Об'єкти дослідження – воденьсорбуючі сплави типу АВ₅, трьохкомпонентні складу LaNi_{4-x}Ex, де E = Co, Al, Mn, x = 0,5 ÷ 1 та багатокомпонентний MmNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,3}Al_{0,4} отриманий двома способами – газовим розпиленням №76 та плавленням №92.

Методи та засоби дослідження. Електрохімічні - циклічна вольтамперометрія; хронопотенціометрія, хроноамперометрія; фізичні – рентгенівська дифрактометрія. ЦВА криві були зняті з використанням потенціостату-гальваностату PGSTAT4-16 у трьохелектродній комірці з Pt протиелектродом і ртутно-оксидним електродом порівняння.

Результати дослідження

Для визначення кількісного та якісного складу сплаву-сорбенту дослідженні трьохкомпонентні сплави леговані Co, Al та Mn в кількостях 0,5 ÷ 1 а.о. Було запропоновано використовувати контактний метод активації електродів використовуючи Zn анод. Можна зазначити, що під час активації майже всі сплави набувають значення потенціалу -1,14 В (р.о.е), проте збільшення вмісту кобальту приводить до збільшення перенапруги процесу. Після 30 хв. активації електроди сорбують 60-80% ємності за воднем. Визначено, що зарядний струм є нестаціонарним та перебуває в межах 29-35 мА/см² для усіх електродів.

Дослідженням кінетики оборотної сорбції/десорбції водню визначено наступну тенденцію збільшення швидкості протікання як катодного, так і анодного процесів при легуванні Co₁>Al_{0,5}>Co_{0,5}>Mn_{0,5}. Можна відзначити, що майже на всіх електродах анодний процес протікає зі змішаним контролем, однак у деяких переважає кінетичний фактор (Co_{0,5}, Mn_{0,5}), а у деяких – дифузійний (Al_{0,5}). Визначення рівноважного потенціалу реакції сорбції/десорбції водню показує, що при введенні до сплаву Al та Mn зменшує величину парціального тиску водню в гідриди, що можна пояснити більшим радіусом катіонів цих металів, в порівнянні з Co. Досліджена здатність електродів з трьохкомпонентних сплавів до роботи з високими струмами. Визначено, що при заряді струмами вище 1000 мА/г відбувається переважно виділення водню на усіх сплавах. При розряді струмами близько 8С електроди віддають близько 70% максимальної ємності, проте збільшення вмісту Co до 1 а.о. погіршує здатність електродів до роботи в високошвидкісному режимі.

Ресурсозбереження та охорона навколишнього середовища

Прогресивні хімічні та електрохімічні технології і матеріали

Таблиця 1 – Характеристики воденьсорбуючого сплаву $MmNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,3}Al_{0,4}$

Сплав	V, Å ²	I ₀ , mA/cm ²	b, В	E _{М/МН} , В	C _{роз.} , mA*год/г	C ₂₀ /C _{макс.} %
№92	88,615	0,10	0,13	-0,92	280,0	97,0
№76	89,468	0,18	0,10	-0,91	293,0	98,0

По результатам попередніх досліджень та з літературних даних був визначений склад багатокомпонентного сплаву $MmNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,3}Al_{0,4}$, який був отриманий двома методами: газовим розпиленням (№76) та плавленням (№92). З результати досліджень електрохімічних характеристик електродів, виготовлених з обох сплавів (Таблиця 1.) видно, що процес поглинання водню на сплаві №76 протікає з більшими швидкостями, ніж на сплаві №92. Визначено, що лімітуючою стадією процесу розряду є дифузія водню в об'ємі електроду на обох сплавах.

Визначення максимальної розрядної ємності (C_{макс.}) за воднем і вивчення її зміни в процесі циклування видно, що у перших циклах заряд протікає з високою перенапругою і велика частина струму витрачається на виділення водню, Про що свідчить і низький струм обміну катодного реакції на вихідній поверхні. З ростом числа циклів видно, що обидва сплаву швидко активуються і на сплаві 92 в 3-му, а на сплаві 76 в 5-тому циклі спостерігається різке зростання розрядної ємності, а в 8-му циклі досягаються максимальні значення C_{макс.}, рівні 288 - 293 mA * год / г.

Аналіз ефективності роботи в високошвидкісному режимі показав, що для цих сплавів не ефективний розряд струмами вище 1000mA/г, хоча при значенні струму 500 mA/г (1,7 C) електроди віддають майже 40% C_{макс.}

Дослідження поведінки сплавів при циклуванні показало, що ємність у 20-тому циклі складає 97-98 % від значення C_{макс.} При зберіганні такої тенденції втрати ємності при циклуванні ємність електроду знизиться на 50% після 300 циклів /розряд.

Висновки. По сукупності одержаних характеристик (активація, кінетика, розрядна ємність, швидкісний розряд, циклостійкість) сплав $MmNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,3}Al_{0,4}$ перспективний для використання як матеріал МН-катода. Заміні в сплаві лантану на мішметал (з вмістом лантану близько 50 мас.%) дозволяє значно знизити вміст у ньому кобальту (до 0.7ат.), що, в кінцевому рахунку, дозволяє зменшити комерційну ціну сплаву.

Ключові слова: металогідридний електрод, воденьсорбуючі сплави, лужні акумулятори.

ЛІТЕРАТУРА

1. M.V. Ananth, K. Manimaran, I. Arul Raj, N. Sureka //Int. Hyd.Energy. -2002. - V. 32,№17. P.4267-4271.
2. H. Dong, Y. Kiro, D. Noréus // Int. Journal of Hydr. Energy. -2010. -V. 35, №9. - - P. 4336-4341
3. Wei-Kang Hu, Dag Noréus//Electroch. Commun., V.11, №11, (2009), P. 2212-2215.