

НЕПЛАТИНОВИЙ КАТАЛІЗАТОР ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ ДЛЯ МЕТАЛ-ПОВІТРЯНИХ БАТАРЕЙ

Д. В. ПАТЛУН¹, М. І. ГУК¹, Л. Г. ЩЕРБАКОВА², В. Г. ХОМЕНКО¹

¹ *Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Мала Шияновська 2, м. Київ, 01011, dimaratlun@gmail.com*

² *Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, вул. Омеляна Пріцака 3, Київ, 03124*

В роботі було синтезовано та досліджено електрохімічні властивості діоксиду мангану, що може бути використаний у якості ефективного каталізатору відновлення кисню для метал-повітряних батарей.

Вступ

Останнім часом у більшості промислово розвинутих країн відбувається відхід від традиційних вуглеводневих енергетичних носіїв. Все більша увага приділяється нетрадиційним енергетичним джерелам, особливе місце серед яких займають електрохімічні системи – акумулятори, суперконденсатори та паливні комірки. Перезаряджуванні літій-іонні батареї, які працюють на основі механізму інтеркаляції літію, перевершують конкурентні свинцево-кислотні та нікель-метал-гідридні батареї, домінуючи на ринку портативної електроніки за останні два десятиліття з моменту першого їх представлення компанією Sony на початку 90-х років. Однак, у зв'язку з широким розповсюдженням електричного транспорту постає питання суттєвого підвищення питомої енергії таких хімічних джерел. На жаль, на сьогоднішній день традиційні електрохімічні системи не можуть запропонувати рішення цієї проблеми, тому все більша увага приділяється дослідженню нетрадиційних електрохімічних джерел струму, одними найперспективнішими з яких вважаються метал-повітряні [1].

Використання кисню у якості активного матеріалу теоретично зменшує вагу батареї у декілька разів, що в свою чергу збільшує величину енергії на одиницю маси. Одним із основних недоліків використання кисню є висока конструкційна складність електродів. Така складність конструкції повітряних електродів пов'язана з необхідністю доставки

кисню з навколишнього середовища до границі електрод-електроліт та небажаними побічними процесами, що відбуваються в цей час. Для вирішення цих проблем використовують двошарові газодифузійні електроди, захисті мембрани, системи з регенерацією електроліту, тощо [2].

Іншою важливою проблемою, що запобігає широкому розповсюдженню метал-повітряних батарей, є необхідність використання каталізаторів. Найбільш ефективними каталізаторами вважаються платинові метали та їх похідні, але через висоту вартість та схильність до отруєння виникає необхідність заміни таких сполук більш дешевими. Останніми роками в літературних джерелах у якості каталізаторів відновлення кисню пропонується велика кількість матеріалів, які можна умовно розподілити на три групи: металеві, органічні та оксидні. Металеві каталізатори представляють собою різноманітні варіації сплавів, у яких використання платини може сягати лише кількох відсотків. До органічних каталізаторів відносяться провідні полімери (поліанілін, поліпірол), порфірини металів, тощо. Оксидні каталізатори представляють собою найбільш розгалужену систему сполук з різною структурою та властивостями [3].

В роботі представлено отримання та дослідження властивостей діоксиду мангану, що може бути використаних у якості каталізатору відновлення кисню в метал-повітряних батареях.

Матеріали та методи

Досліджуваний каталізатор було отримано методом хімічного осадження взаємодією розчинів ацетату мангану з перманганатом калію. Отриманий порошок фільтрували на вакуумній воронці та сушили до постійної маси при 150°C.

Для виготовлення композитних газодифузійних електродів вихідну вуглецеву матрицю (сажа марки C65 TIMCAL Graphite & Carbon) змішували з досліджуваним каталізатором та додавали необхідну кількість

водної суспензії політетрафторетилену (60% розчин). Отриману масу перетирали в агатовій ступці з додаванням спирту до однорідної консистенції та запресовували в сітку з пінонікелю. Вміст каталізатору не перевищував 10 мас. %, вміст зв'язувальної речовини (ПТФЕ) – 15 мас. %. Отримані електроди сушили при температурі 120°C у вакуумі.

Дослідження електрохімічних властивостей відбувалося в спеціальній комірці, в якій одна сторона газодифузійного електрода контактувала безпосередньо з повітрям, а інша – з електролітом. В якості електроліту використовували 7 М розчин КОН. Електрохімічні дослідження проводились з використанням потенціостату-гальваностату PGSTAT4-14, протиелектрод – платинова пластина, електрод порівняння – ртутно-оксидний (Hg/HgO). Робоча поверхня електродів складала 3 см².

Дослідження структури каталізатору проводилось методом дифракції рентгенівського випромінювання використовуючи ДРОН-3М з фокусуванням по Бреггу-Брентано. Дифрактограми оброблялися з використанням програми SciDAVis 1.D009.

Результати

Для визначення каталітичної активності реакції відновлення кисню вуглецевої матриці були проведені електрохімічні дослідження електродів, що не містить в своєму складі каталізатору.

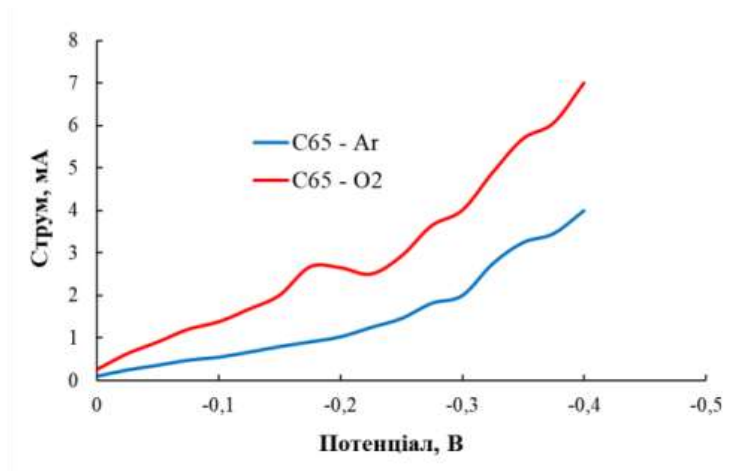


Рисунок 1 – Катодні потенціодинамічні поляризаційні криві електродів з сажи Timcal C65 з продуванням аргону та повітря, швидкість розгортки 10 мВ/с

Для виділення струму заряду подвійного шару електрод продувався спочатку аргон, а потім повітрям з постійним тиском. На рисунку 1 видно, що при продуванні через електрод повітря відбувається збільшення значення катодного струму у всій області потенціалів. Це свідчить про те, що сажа Timcal C65 може ефективно використовуватись як матриця для газодифузійних електродів метал-повітряних батарей.

Для визначення структури та модифікації синтезованого каталізатору був проведений рентгено-фазовий аналіз, результати якого представлено на рисунку 2. Так, для порошку діоксиду мангану отримані дифрактограми показують, що він представляє собою α - MnO_2 з параметрами комірки $a = 6,36 \text{ \AA}$; $b = 10,15 \text{ \AA}$; $c = 86,94 \text{ \AA}$; $V = 264,03 \text{ \AA}$.

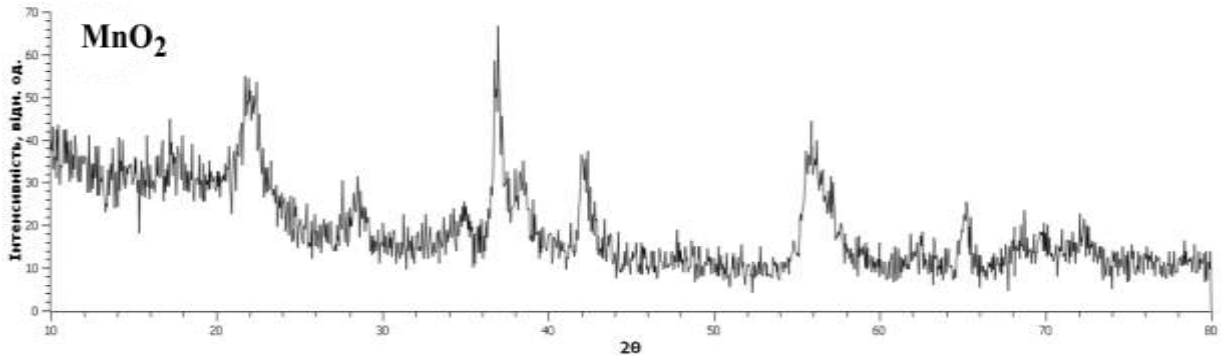


Рисунок 2 – Дифрактограми порошку каталізатору

Визначення електрохімічних характеристик електродів з каталізатору відбувалося методом потенціодинамічних вольтамперних кривих (рис. 3а) та методом хронопотенціометрії при постійному струмі (рис. 3б). Отримані результати показують, що досліджуваний каталізатор дійсно прискорює електрохімічну реакцію відновлення кисню. Спостерігаємо збільшення струму приблизно в 2 рази порівняно з електродом, що не містить досліджуваного каталізатору. Електрохімічні дослідження з продуванням інертного газу показують, що вірогідно сам матеріал каталізатору відновлюється при катодній поляризації. Така поведінка може негативно вплинути на довготривалу роботу батареї.

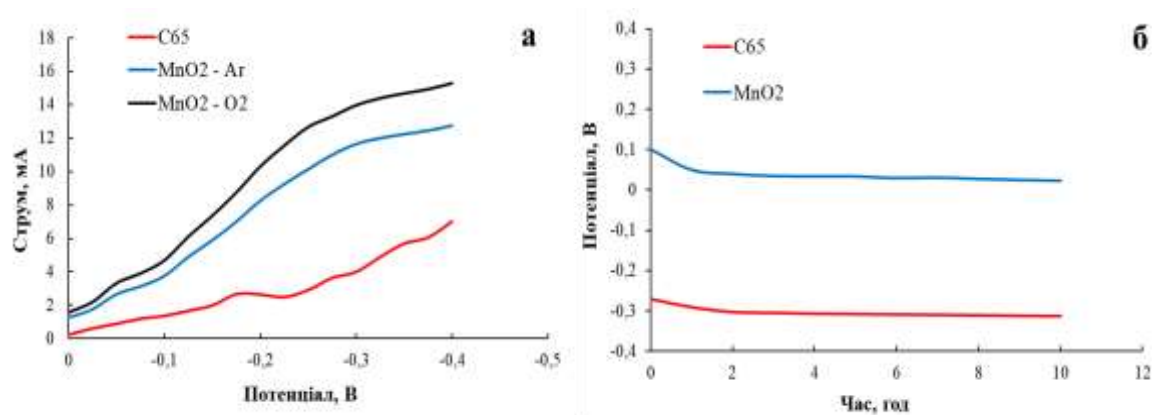


Рисунок 3 – Катодні потенціодинамічні поляризаційні криві електродів з вмістом 10% MnO_2 (а), хронопотенціометричні розрядні криві досліджуваних електродів (б)

Гальваностатичний розряд прототипів цинк-повітряних елементів відбувався з густиною струму 3 mA/cm^2 . Визначено, що при такому струмі для обох електродів при 10 годинах розряду не відбувається значного відхилення значення потенціалу. При додаванні в склад електроду 10% досліджуваного діоксиду мангану значення потенціалу при розряді підвищується на 0,3 вольта, що в свою чергу підвищує робочу напругу метал-повітряного елемента.

Таким чином, в роботі було синтезовано та досліджено діоксиду мангану, що може бути використаний в якості ефективного каталізатору відновлення кисню метал-повітряних батарей.

Література

1. Qianfeng L. Aqueous metal-air batteries: Fundamentals and applications. *Energy Storage Materials*. **2020**, 27, 478-505. DOI:10.1016/j.ensm.2019.12.011
2. Yasir A.; Muhammad R. A.; Yijun Z.; Zongping S. Metal-free carbon based air electrodes for Zn-air batteries: Resent advantages and perspective. *Materials Research Bulletin*. **2021**, 140, 111315. DOI:10.1016/j.materresbull.2021.111315
3. Khomenko V. G.; Barsukov V. Z.; Katashinskii A.S. The catalytic activity of conducting polymers toward oxygen reduction. *Electrochimica Acta*. **2005**, 50 (7-8), 1675-1683. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.024