



ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

*Розвиток наукових засад отримання,
зберігання та використання водню в
системах автономного енергозабезпечення*

**Розробка фізико-хімічних принципів створення високоємних
гідридоутворюючих матеріалів і їх використання в стаціонарних
системах зберігання водню та в якості електродів для електрохімічних
систем енергетичного спрямування**

**проект № 11-20
другий етап**

Науковий керівник: акад. НАНУ Солонін Ю.М.

Виконавці ст.н.с., к.х.н. Щербакова Л.Г., с.н.с., к.ф.-м.н. Грайворонська К.О.
пров. н.с., к.т.н. Крапивка М.О.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Грудень 2020



Мета роботи - розробка високоефективних електродних матеріалів для нового оборотного джерела струму, якій заряджається з використанням енергії сонця та розряджається з використанням кисню повітря (оборотна фотоелектрохімічна МН –воздушная комірка).

Об'єкти дослідження: гідридоутворюючі МН сплави $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ (где М: Co, Mn, Al; $x=0,5-1,0$) і $\text{MmNi}_{5-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z$ типу AB_x ($x=4,6-5,1$) та електроди на їх основі; повітряні електроди на углеродної основі з доданням каталізаторів реакції відновлення/окислення кисню.

Предмет дослідження: закономірності взаємодії сплавів типу AB_x ($x=4,6-5,1$) з воднем та перетворення кисню на повітряному електроді в електрохімічному процесі в залежності від структури, складу та технології виготовлення сплавів та електродів.

Методи дослідження: електрохімічні методи: вольтамперометрія, хронопотенціо- та амперметрія з використанням компютеризованного потенціостату-гальваностату PGSTAT 4-16; фізичні методи: рентенофазовий аналіз.

Для досягнення мети роботи по другому етапу будуть виконані наступні завдання:

- агроно-дуговим плавленням будуть одержані 3-х компонентні сплави, досліджена структура, фазовий склад та комплекс практично важливих характеристик (кінетика, максимальна розрядна ємність, Смакс., стійкість гідридів) в залежності від природи металу-замісника никелю;
- Буде досліджено структура та фазовий склад сплавів $\text{MmNi}_{5-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z$ типу AB_x ($x=4,6-5,1$), одержаних методом газового (ГР) розпилення, а також електрохімічні і сорбційні характеристики в залежності від розміру часток сплаву;
- Буде досліджено вплив складу сплавів та виготовлених з них електродів на здатність до високо швидкісного заряду/розряду.
- На основі результатів попереднього етапу будуть оптимізовані склад (вуглецева матриця, каталізатор, зв'язуюче), технологія виготовлення (температурно-часовий режим сушки, пресування) повітряних електродів, які забезпечують ефективний розряд МН-аноду.

Дослідження процесів оборотного поглинання водню на електродах зі сплавів LaNi_{5-x}M_x (M: Co, Mn, Al; x=0,5-1,0)

Сплав	V, A ³	i _o , mA·cm ²	C _{max} , mA·год·г ⁻¹	C _{2C} , mA·год/г ¹ (1ц. заряд)	C _{2C} / C _{max} , %	P _{рівн.} , бар
LaNi ₅	86,5651	0,28	230 (6 ц)**	155	67,4	2,45
LaNi _{4,5} Co _{0,5}	87,450	1,86	250 (5ц)	234	93,6	1,96
LaNi ₄ Co	87,6972	1,12	251 (4ц)	220	87,6	-
LaNi _{3,9} Co _{0,7}	88,3400	0,40	310(3ц)	280	90,3	0,50
LaNi _{4,5} Al _{0,5}	89,0466	3,16	299 (2ц)	200	66,7	0.47
LaNi _{4,5} Mn _{0,5}	88,1513	8,91	306 (1ц)	240	78,4	0.67

Встановлено, що сплави типу LaNi_{5-x}M_{0,5}, які вміщують Al і Mn, мають гарну кинетіку оборотного поглинання водню, володіють високою ємністю по водню (около 300 mA*час/г), створюють стійкі гідриди, ефективно поглинають водень при струмах заряду до 2C_{макс.}. Сплав LaNi_{3,9}Co_{0,7} (AB_{4,6}) показує не тільки високу розрядну ємність, но хорошу циклостійкість (0,5C_{макс.} у 300 циклі) і по комплексу практично важливих характеристик може бути рекомендован в якості матеріалу МН катоду.

Електрохімічні характеристики електродів зі сплавів типу $Mm(NiCoMnAl)_5$ які одержано методом газового розпилення в аргоне

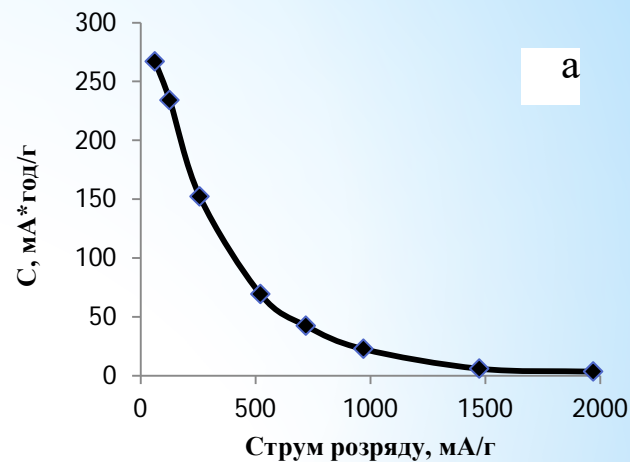
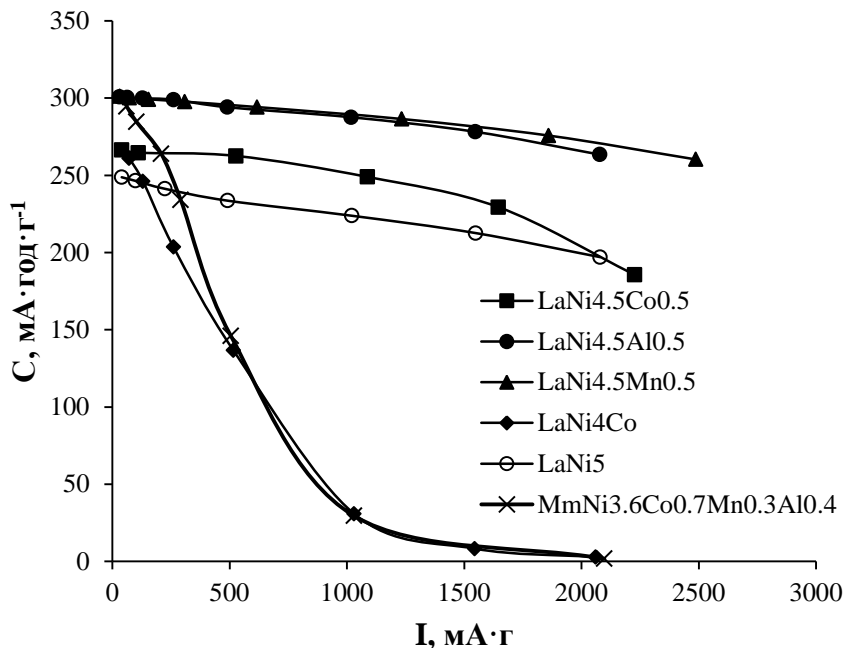
Сплав	V, A^3	b, mB	$i_0, mA \cdot cm^{-2}$	$C_{max}, mA \cdot год/г$	$E_{р\acute{и}вн.}/P_{р\acute{и}вн.}, B/бар$
$MmNi_{3.6}Co_{0.7}Al_{0.4}Mn_{0.3}$ -плав.	89,46	103	0,18	293	-0,921/0,82
$MmNi_{3.6}Co_{0.7}Al_{0.4}Mn_{0.3}$ -ГР	88,61	130	0,10	288	-0,921/0,82
$(Mm+La)Ni_{3.68}Co_{0.7}Al_{0.3}Mn_{0.4}Zr_{0.03}$ ГР	87,77	125	0,36/4,0*	287	-0,895/0,28
$MmNi_{3,7}Fe_{0,7}Al_{0,5}Cu_{0,1}$ -ГР	88,28	0,11	0,15/1,0*	225	0,912/0,54

Встановлено, що процес поглинання водню на всіх досліджених сплавах лімітується одно електронною стадією переносу заряду (b), а розряд контролюється процесом дифузії водню в електроді. Сплави легко активуються (3-7 циклів), мають високу розрядну ємність (C_{max}) та створюють стійки гідриди ($P_{р\acute{и}вн.} < 1$ бар). Показано, що технологія одержання сплавів впливає на всі електрохімічні характеристики електродів у меншій мірі, ніж природа металів, які заміщують нікель; повна заміна Co на Fe приводить до зниження розрядної ємності на 25%. Показано, що каталітична активність поверхні циклуванням покращується: струм обміну катодної реакції (при заряді), i_0 , зростає майже на порядок (i^*)

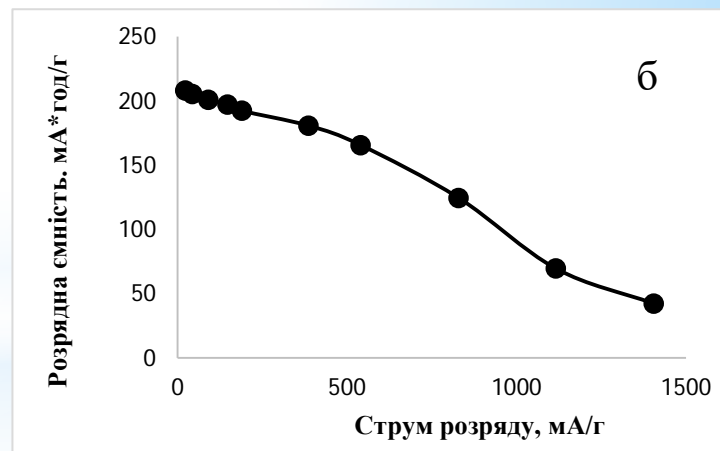
ВИСНОВКИ

1. Дослідження впливу компонентів –замісників никелю в сплавах $\text{LaNi}_{4,5}\text{M}_{0,5}$ (где M: Co, Mn, Al) *показало*, що сплави, які вміщують Al и Mn, мають гарну кинетику оборотного поглинання водню, володіють високою ємністю по водню (около 300 $\text{mA}\cdot\text{час}/\text{г}$), створюють стійкі гідриди, ефективно поглинають водень при токах заряду 1,5-2,0 $C_{\text{макс}}$. та здатні віддавати до 90% водню при розряді струмами до 6 С.
2. *Встановлено*, що процес поглинання водню сплавами $\text{MmNi}_{5-x-y-z}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{Mn}_z$ типу $\text{AB}_{4,6}$ - $\text{AB}_{5,1}$ зі структурою CaCu_5 , які одержано з використанням технології газового розпілення, лімітується одно електронною стадією переносу заряду , а розряд контролюється процесом дифузії водню в електроді. Сплави легко активуються (3-7 циклів), мають високу розрядну ємність ($C_{\text{max}}=290 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$) та створюють стійки гідриди ($P_{\text{рівн.}} < 1$ бар).
3. Показано, що зміна типу (та кількості) струмопровідного компоненту у складі катоду, та технологія одержання сплавів впливають на всі електрохімічні характеристики електродів у меншій мірі, ніж природа металів, що заміщують никель, та їх кількостне співвідношення у водень сорбуючому сплаві. Показано, що повна заміна Co на Fe (сплав $\text{MmNi}_{3,7}\text{Fe}_{0,7}\text{Al}_{0,5}\text{Cu}_{0,1}$) приводить до зниження розрядної ємності на 25 %.
4. Вперше показано, що здатність сплавів до *високошвидкісного розряду* в значній мірі визначається вмістом в ньому *кобальту*. Збільшення вмісту кобальту з 6,4 ваг.% до 10,0 ваг. % призводить до різкого зниження ефективності розряду токами $\geq 1000 \text{ mA}/\text{г}$.
5. Експериментально показано, що композитний повітряний електрод, що містить нікелат срібла (20 мас.%) в якості каталізатора, може бути використано при розряді МН- анода зі сплаву $\text{LaNi}_{3,9}\text{Co}_{0,7}$ струмом 100 $\text{mA}/\text{г}$ (сплаву), даючи розрядну напруга на комірці рівну 0.90В.

* Дослідження здатність електродів з МН сплавів типу $Mm(NiCoMnAl)_5$ до високошвидкісного розряду



Встановлено, що електроди зі сплавів $LaNi_{5-x}M_{0.5}$, які вміщують Al і Mn здатні віддавати до 90% водню при розряді струмами до 6С. Вперше показано, що здатність сплавів до високошвидкісного розряду в значній мірі визначається вмістом в ньому кобальту. Збільшення вмісту кобальту з 6,4 ваг.% ($LaNi_{4.5}Co_{0.5}$) до 13,6 ваг.% ($LaNi_4Co$) призводить до різкого зниження ефективності розряду токами ≥ 1000 mA/г з 88% до 10% відповідно. Активація сплавів циклуванням значно покращує здатність сплаву розряджатися струмами до 5-6 Смакс.

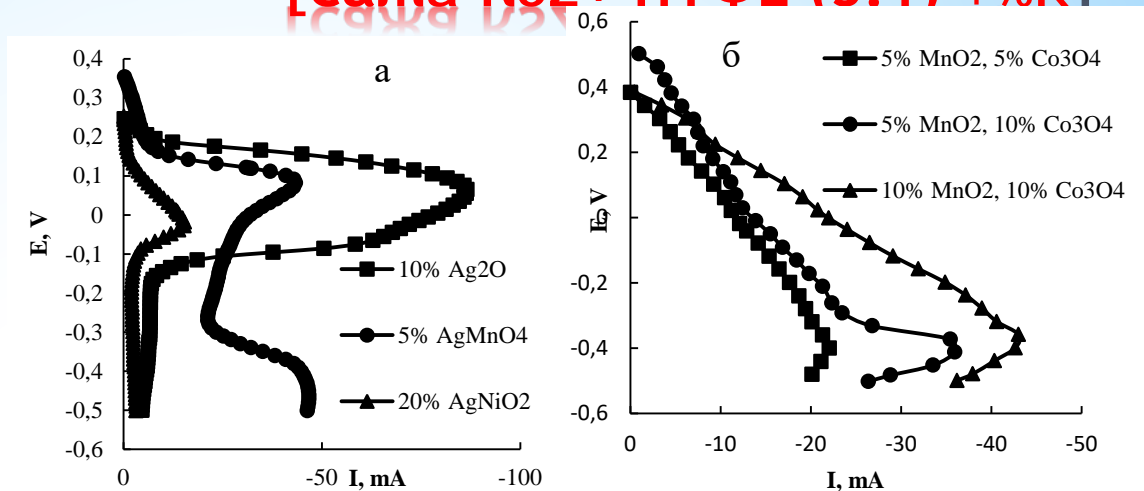
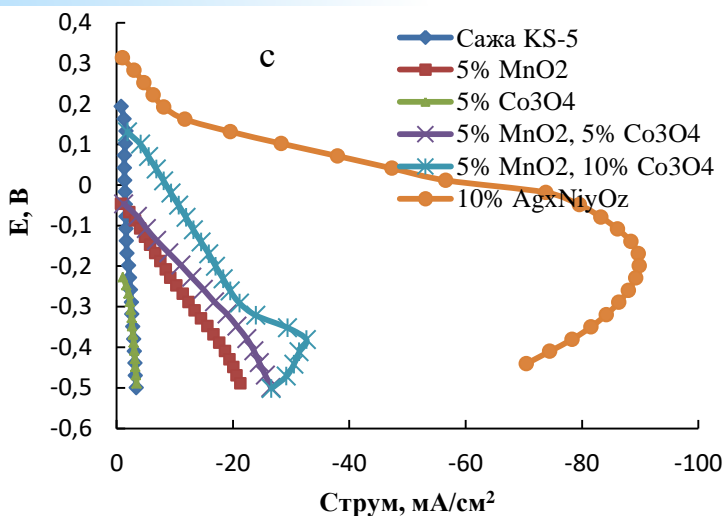


Поведінка в умовах глибокого розряду електродів зі сплавів $(Mm+La)Ni_{3.68}Co_{0.7}Al_{0.3}Mn_{0.4}Zr_{0.03}$ (а) та $MmNi_{3.7}Fe_{0.7}Al_{0.5}Cu_{0.1}$ (б)

* Дослідження повітряних електродів складу [сажа KS2+ ПТФЕ (3:1) +%К]



Лабораторна МН-повітряна комірка



Катодні криві зняті на композитних електродах, що містять у якості каталізаторів (К) сполуки Ag (а) і суміш ($x\text{MnO}_2 + y\text{Co}_3\text{O}_4$) (б) та порівняльні криві (с)

Експериментом показано, що композитний повітряний електрод, що містить нікелат срібла (20 мас.%) в якості каталізатора, може бути використано при розряді МН-анода зі сплаву $\text{LaNi}_{3,9}\text{Co}_{0,7}$ струмом 100 мА/г (сплаву), даючи розрядну напругу на комірни рівну 0.90В.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ПРОЕКТОМ 2020 р.

1. І.А. Русецький, Л.Г. Щербакова, М.О. Данилов, С.С. Фоманюк, В.О. Смілик, Г.Я. Колбасов, Ю.М. Солонін. Електроди для фотоелектрохімічної паливної комірки. // Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті: матеріали XXI міжнародної науково-практичної конференції (Редактори: Кудря С.О., Резцов В.Ф., Суржик Т.В., Репкін О.О., Кузнецов М.П., Васько П.Ф., Морозов Ю.П., Головка В.М., Будько В.І., Ключ В.П., Ключ С.В.) (Київ, 14-15 травня 2020 р.)- К.: Інтерсервіс, 2020, с. 228-232.
2. Л.Г.Щербакова, К.О.Грайворонська, М.О.Крапивка, Ю.М. Солонін Оптимізація складу, технології виготовлення МН та повітряних електродів, підбор параметрів їх сумісної роботи для забезпечення оптимального розряду в ФЕХ комірці. // Водень і паливні комірки в системах автономного енергозабезпечення. Тез. доповід.- Київ: грудень 2020



**Інститут проблем
матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН
України**

**Frantsevych Institute for
Problems of Materials Science,
NASU,
3 Krzhyzhanovsky str., 03142
Kyiv, Ukraine**

Дякуємо за увагу

Thank you for attention