

TARTU JAAN POSKA GÜMNAASIUM

LAURA-MARIA LIIV

12.B KLASS

ALUMIINIUM-ÕHKKÜTUSEELEMENDI SUURIMA VÕIMSUSE JA KÕRGEIMA ENERGIATIHEDUSE LEIDMINE, VARIEERIDES ANOODI NING POOLTAHKETE JA VEDELATE ELEKTROLÜÜTIDE KOOSTISEGA

JUHENDAJAD TAVO ROMANN (TARTU ÜLIKOOL), ÕP EINIKE REINVELT

SISSEJUHATUS

Metall-õhksüsteemid hõlmavad akusid, patareisid ja kütuseelemente. Nendest viimaste eripära on asjaolu, et akudes ja patareides on elektrienergia tootmiseks vajalikud keemilised ühendid juba olemas, kuid kütuseelementide korral lisatakse oksüdeerijat (õhku) ja redutseerijat (kütust) pidevalt süsteemi juurde (Johnson, 2022). Akud on elektriliselt taaslaetavad, kuid patareid on ainult ühekordselt kasutatavad. Asjaolu, et käesolevas töös tehti enamuse katseid sama katoodiga, vahetades ainult alumiiniumanoodi (ja mõnikord elektrolüüti), annab põhjuse nimetada süsteemi kütuseelemendiks ja mitte patareiks. Alumiinium-õhkkütuseelement (Al-õhkkütuseelement) on vooluallikas, mis muundab elektrienergiaks keemilise reaktsiooni, kus alumiinium, vesi ja õhk reageerivad omavahel, moodustades alumiiniumhüdrosiidi või aluminaadi (Goel *et al.*, 2020; Metsik, 2024). Al-õhkkütuseelemente on mitut tüüpi ning selle töö käigus otsustati neid kategoriseerida nii, nagu ei ole teadaolevalt varem tehtud: vedelikuga täidetud ning ilma membraanita elemendid, mis jagunevad seisva vedelikuga elementideks ja läbivooluelementideks, ning membraaniga elemendid, mida saab jagada võileiva stiilis elementideks (ingl *sandwich style*) ja tahke elektrolüüdiga elementideks. Selles töös kasutatakse enamasti läbivooluelemendi tüüpi ja tahke elektrolüüdiga süsteeme.

Al-õhkkütuseelemente on hakatud rohkem uurima, kuna neil on nii teoreetiliselt kui ka praktiliselt parem energiatihedus (vastavalt 8100 Wh/kg (Al) ja 4300 Wh/kg (Al₂O₃)) kui liitiumioonakudel (265–280 Wh/kg) ja maailmas enim uuritud metall-õhkpatareidel (nt Mg ja Zn), lisaks peetakse neid ka planeedi olemasolevaid ressursse säästvamaks. (Khan *et al.*, 2023; Goel *et al.*, 2020; Gaele *et al.*, 2024)

Al-õhkkütuseelementides on alumiinium taaskasutatav metall, need on odavad, kerged, omavad suurt energia salvestusmahtu ja alumiiniumil on madal elektrokeemiline ekvivalentsus, mis jääb õhkpatareides kasutatavatest metallidest alla ainult liitiumile (Goel et al., 2020). Al-õhksüsteem on üks võimalikke alternatiive, mida kasutada autode energiaallikana sisepõlemismootorite asemel. Juba praegu arendatakse Al-õhkkütuseelementidega liikuvaid sõidukeid Indias mitme firma koostööna Iisraeli ettevõtte Phinergy abiga (Barooah, 2023; Zero Emissions, Zero..., 2022). Mõned autofirmad arendavad vahetatava akuga sõidukeid ning üheks pakutavaks energiaallikaks võiks olla Al-õhkkütuseelemendi läbivooluelement, mis annaks pikema läbisõidu. Lisaks kasutatakse Al-õhkkütuseelemente või -patareisid sõjalistes sidesüsteemides ja automatiseeritud allvee- ja õhusõidukites (nii ühekordseid kui taaskasutatava katoodiga), kuid täpsed andmed selliste kütuseelementide konstruktsioonide kohta on salastatud. (Lin, 2024; Lv et al., 2023)

Mina valisin selle uurimistöö teema, kuna mind huvitavad loodusteadused ning soovisin proovida nende valdkondadega seonduvaid laboritöid, et teha teadlikum karjäärivalik. Selle uurimistöö eesmärk on katsetada uudseid anode ja läbivooluelementi, milles varieeritakse elektrolüütide koostist, et saavutada suuremaid võimsusi ja kasutegureid kui siiani on metall-õhkkütuseelemendis saavutatud. Töös kasutatakse uudseid Alx ja Aly anode. Nende koostist ja valmistamise viisi ei saa veel avaldada, kuna enne tuleb nende valmistamise kohta publikatsioon avaldada. Lisaks võeti ka eesmärgiks populariseerida antud teemat, milleks loodi video Al-õhksüsteemist, osalemaks teadusteatri videokonkursil.

Käesolev teadusuuring on järg varasematele sama uurimisgrupi, mille juht on Tavo Romann, metall-õhkkütuseelementide alastele uurimustele. Taavi Oja õpilasteadustöös tehti superkondensaatoreid, mille süsinikelektroodist arendati hiljem katood metall-õhkpatareidele ja kütuseelementidele (Oja, 2012). Sellele järgnevas Alex Savolaineni õpilasteadustöös uuriti Al-õhkpatarei ja kütuseelementide konstrueerimist väga lihtsate koduste materjalidega (Savolainen, 2017). Paul-Erik Olli õpilasteadustöös arendati katoode ja katsetati nendega alumiinium-, tsink- ja magneesium-õhksüsteeme (Olli, 2019). Järgnevalt uuriti vesi-sool elektrolüüti alumiiniumi sadestamiseks ja võimalikus vesilahuses elektriliseks elemendi taaslaadimiseks (Kasuk, 2022). Ehkki taaslaadimisel oli minimaalset alumiiniumi sadenemist näha, osutus see praktikas kasutamiseks liiga väikeseks efektiks. Lisaks konstrueeriti Sander Sarapuu töös alumiinium-ioonaku (Sarapuu, 2023). Peale seda varieerisid Pärt ja Teder väikese voolutugevuse ($10\text{--}22\text{ mA cm}^{-2}$) korral alumiinium-õhkpatareide ja kütuseelementide katoodide, anoodide, inhibiitorite ja elektrolüüdi koostist ning saavutasid kõrgeid kasutegureid kuni 50–53%, mis arvatavasti on ~5% ülehinnatud, kuna ei osatud arvesse võtta sadenenud tina massi (Pärt, Teder, 2023). Siiski on palju tehnilisi probleeme ja uurimata materjalide kombinatsioone, mida võiks Al-õhkkütuseelementide puhul katsetada. Üks tehniline probleem

on tavalise Al-õhkkütuseelemendi väike võimsus toa- või sellest madalamal temperatuuril. Kõrgema temperatuuri saavutamiseks on soovitatud element lühistada kuueks kuni 30 minutiks, mille jooksul välisesse voolutarbijasse elektrit ei saa. (Ilyukhina *et al.*, 2016). Lühise tekitamiseks ühendatakse pluss ja miinus juhtmed omavahel, mille tõttu kütuseelemendis tekkiv elektrienergia jääb süsteemi sisse ja muundub elektrolüüdi takistuse tõttu soojusenergiaks ning tõstab kütuseelementide temperatuuri. Siiski oleks selline lühistamine energia raiskamine ja kui kasutada vastavat süsteemi automootoris, peaks selle soojenemist ootama vähemalt 6 minutit. Seetõttu on vaja anoodile aktiivsemat kihti, mis suudab juba külmalt suure võimsusega elektrit toota. Seda käesolev uurimistöö uuribki.

Töö käigus loodetakse leida vastus uurimisküsimusele „Milline elektrolüüt ja uudne anood võimaldavad saavutada läbivooluelemendis parima Al-õhkkütuseelemendi efektiivsuse ja kõrgeima energiatiheduse ning milline suurima võimsuse?“. Selle jaoks on vaja teha katseid sama läbivooluelemendi tüüpi kütuseelemendi mudeliga, kus kasutatakse erinevaid hüdroksiidide ühendeid, anode ning inhibiitoreid. Töö käigus uuritakse ka vedela elektrolüüdi asemel pooltahke pastaga Al-õhkkütuseelemendi kasutegureid. Töö hüpoteesiks on oletus, et Al-õhkkütuseelemendi võimsust on võimalik tõsta samaväärseks vesinikkütuseelemendiga, muutes võimsust piiravat komponenti, alumiiniumanoodi, elektrokeemiliselt aktiivsemaks.

Peamised infoallikad, millele tuginetakse, on ajakirjas *Journal of Energy Storage* ilmunud ülevaateartikkel pealkirjaga „Aluminum–air batteries: A viability review“ ja 2022. aastal ilmunud ajakirja *Journal of Chemical Education* artikkel „Educational Metal-Air Battery“. Lisaks kasutatakse ka infot *Angstrom Engineering* kodulehelt, kus kirjutatakse magnetronpihustusest.

Käesoleva töö esimeses peatükis seletatakse lahti Al-õhkkütuseelemendi liigid, tööpõhimõte, kasutus ja elektrolüüdi valikud. Teises peatükis räägitakse kütuseelemendi valmistamisest ja kolmandas peatükis kirjeldatakse ja analüüsitakse uurimuse tulemusi.

Tööd iseloomustavad võtmesõnad: Al-õhkkütuseelement, õhukesekihiline, anoodi optimeerimine, elektrolüüt, efektiivsus, võimsustihedus.

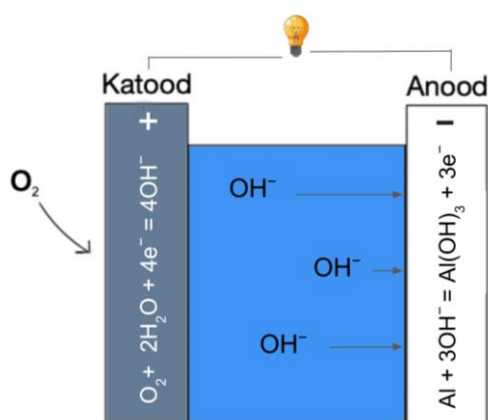
Autor soovib tänada oma juhendajaid Tavo Romanni ja Einike Reinvelti, Tartu Ülikooli keemia instituuti, Superaccu OÜ-d katoodide ja teiste kuluvahendite eest, Margus Marandit aatomijõumikroskoopia mõõtmiste eest ja Uku Andreas Reigot läbivooluelemendi konstrueerimisse panustamise eest.

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	1
1. METALL-ÕHKKÜTUSEELEMENTIDE TÖÖPÕHIMÕTE.....	5
1.1. Elektrolüüdi liigid	7
1.2. Konstruksioonilised lahendused	9
2. KÜTUSEELEMENTI VALMISTAMINE.....	13
2.1. Kasutatud aparatuur.....	13
2.2. Kasutatud kemikaalid	13
2.3. Tiitrimine.....	14
2.4. Magnetronpihustus (tolmustus)	15
2.5. Optiline- ja aatomijõumikroskoopia.....	16
2.6. Al-õhksüsteemi osad	19
2.6.1. Anood	19
2.6.2. Katood	20
2.6.3. Elektrolüüt.....	21
2.7. Mõõtmisprotseduurid	21
2.7.1. Lävivooluelemendi koostamine	22
2.7.2. Lävivooluelemendi testimine	23
2.7.3. Seisva vedelikuga elemendiga katsed	24
2.7.4. Membraaniga elementide kokkupanek ja testimine	25
2.8. Metalli koguse määramine selle lahustamisel hüdroksiidi lahuses.....	26
3. TULEMUSED.....	27
3.1 Arvutuste metoodika.....	27
3.2. I katseseeria: Alx anoodi termilise töötlemise mõju ja kütuseelemendi võimsus Alx anoodidega	29
3.3. II katseseeria: inhibiitorite ja metallisulamitega tehtud katsed	31
3.4. III katseseeria: vedela ja pooltahke elektrolüüdi koostise mõju	32
3.5. IV katseseeria: avatud ahela pinge mõõtmised.....	35
3.6. V katseseeria: kas kanavapi ümber olevast fooliumist saab elektrit, koostades Al-õhkkütuseelemendi?	37
KOKKUVÕTE	38
ABSTRACT	40
KASUTATUD MATERJALID	41
LISAD	49
Lisa 1. Tabelid.....	49
Lisa 2. Loodud video “Ära viska energiat ära”.....	51

1. METALL-ÕHKKÜTUSEELEMENTIDE TÖÖPÕHIMÕTE

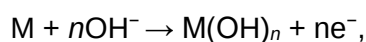
Teadaolevalt demonstreeris esimest korda metall-õhksüsteemi Louis Maiche aastal 1878, kui ta koostas tsink-õhkpatarei, milles oli poorne platineeritud süsinikkatood (Zhang, J. *et al.*, 2019). Sarnase tööpõhimõttega süsteeme kasutatakse siiani (joonis 1). Katood laseb hapniku elementi ning katoodis oleval katalüsaatoril reageerib hapnik elektrolüüdis oleva veega, võtab katoodilt elektrone ja moodustab hüdroksiidioone OH^- . Katalüsaatoriteks võivad olla plaatina (Pt), hõbe (Ag), mangaandioksiid (MnO_2), erinevaid raua-, koobalti- ja vaseühendid (Jiang *et al.*, 2022).



Joonis 1. Metall-õhkkütuseelemendi või -patarei tööpõhimõtte alumiiniumi näitel

Siinkohal eristatakse metall-õhkpatareisid kui ühekordseid seadmeid ja metall-õhkkütuseelemente kui seadmeid, kuhu on tehniliselt võimalik metalli juurde lisada. Metall-õhkkütuseelementid sarnanevad tööprintsibiilt vesinikkütuseelementidele, sest mõlemal juhul toimub tühjakslaadimine kütuseelemendis, kuid täislaadimine enamasti eraldi elektrolüüseris (näiteks veest elektrolüüsitakse vesinikku). Metall-õhkkütuseelementid erinevad liitium-ionakudest, millel on suletud süsteem ja selle reaktsioonides ei osale õhuhapnik, nagu see metall-õhkkütuseelementides toimub (Khan *et al.*, 2023).

Metall-õhkkütuseelemendi tühjendusprotsessis metall oksüdeerub anoodil ehk loovutab elektrone ning metallikatioonide ja hüdroksiidioonide reageerimisel on saaduseks metallihüdroksiid (1):

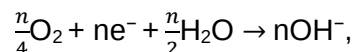


kus M on metall (nt Al, Zn, Mg) ja n on metallilt saadud elektronide arv ja samaaegselt hüdroksiidioonide arv, mis liitub metalliga elektronide asemele (1).

Alumiinium- või tsinkhüdroksiid lahustuvad leeliselahuses ja alumiiniumi puhul tekib aluminaat ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$), mis võib lõpuks uuesti sadeneda hüdroksiidina. Reaktsioonist vabanenud elektronid (1) liiguvad läbi välise vooluringi edasi katoodile. Katoodil toimub hapniku redutseerimisreaktsioon (2), mille toimumiseks õhust tulev hapnik liidab endaga vooluringist

tulnud elektrone ja vett ning metall-õhkkütuseelemendi elektrolüüdi aluselises keskkonnas redutseeruvad need kõik hüdroksiidioonideks. (Gómez-Marín *et al.*, 2018)

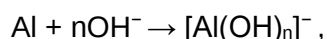
Hapniku redutseerimisreaktsiooni kirjeldab võrrand (2):



milles n on metalli väliskihi elektronide arv ja samaaegselt hüdroksiidioonide arv, mis liitub metalliga (2).

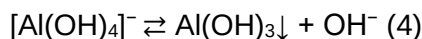
Anoodile jõudes reageerivad hüdroksiidioonid alumiiniumiga, millest moodustub lahustuv aluminaat (3). Need reaktsioonid vabastavad elektrone (joonis 1), mis kindlas suunas liikudes moodustavad välises ahelas elektrivoolu.

Alumiiniumanoodi kasutades tekib lahustuv aluminaat, mida iseloomustab reaktsioon:



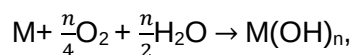
kus n on metalli väliskihi elektronide arv + 1 ja samaaegselt hüdroksiidioonide arv, mis liitub metalliga (3).

Lahuse küllastumisel, kui lahuses on liiga palju aluminaati, laguneb aluminaat alumiiniumhüdroksiidiks, mis sadeneb välja (4). Sellisel juhul on tasakaalulises protsessis tasakaal suunatud paremale. Kui lahus ei ole piisavalt küllastunud ehk selles on vähe aluminaati, kaldub reaktsiooni tasakaal vasakule ja alumiiniumhüdroksiid lahustub:



Tekkinud hüdroksiidioonid liiguvad läbi elektrolüüdi katoodilt anoodile ning tekib reaktsiooniahel. Metall-õhkkütuseelemendis toimuvad reaktsioonid, (1), (2), (3) ja (4), saab esitada kokkuvõtvalt ühe võrrandina (5). (Liu, Q. *et al.*, 2020; Goel *et al.*, 2020)

Metall-õhkkütuseelemendis toimuv reaktsioon (5):



milles n on metalli väliskihi elektronide arv (5).

OCV (ingl *open circuit voltage* ehk avatud vooluringi pinge) on katoodi ja anoodi elektrokeemiliste potentsiaalide vahe, mis määrab, kui palju energiat on vaja laengu liikumiseks elektrodide vahel. Alumiinium-õhkkütuseelemendi korral on teoreetiline OCV hüdroksiidi lahuses 2,73 V. Siinkohal peab mainima, et veepõhistes elektrolüütides mängib rolli vee stabiilsusaken, mis on neutraalses lahuses 1,23 V, kuid seda saab tõsta soolade ja muude ainete lisamisega. Siiski on Al-õhkkütuseelemendi OCV tavaliselt kõrgem kui vee stabiilsusaken, mistõttu hakkavad toimuma kõrvalreaktsioonid, nagu vesiniku teke anoodil, mis vähendab aku efektiivsust. Kui OCV jääb elektrolüüdi stabiilsusaknasse (ehk pingevahemik,

milles elektrolüüt on keemiliselt stabiilne), siis on hüdroksiidi lagunemine minimaalne. Kui stabiilsusaken ületatakse, võib elektrolüüt hakata keemiliselt lagunema, mis võib kahjustada akut ja vähendada selle kasutegurit. (Dilshad, Rabinal, 2023; Giurlani *et al.*, 2020)

Artiklis (Chen *et al.*, 2014) on kvantarvutustega näidatud, et Al-õhkkütuseelemendi maksimaalne teoreetiline pinge hüdroksiidi lahuses peaks olema 2,26 V, mitte 2,73 V nagu tuleneb termodünaamilistest arvutustest (Goel *et al.*, 2020). Lisaks suurim kuloniline efektiivsus, mis on Al-õhkkütuseelemendiga saavutatud, on 96%, kuid selleks lisati 0,05% magneesiumi alumiinianoodile (Ren *et al.*, 2019).

Peamised metall-õhkkütuseelementide probleemid, mille lahendamata jätmine ei võimalda nende maksimaalset efektiivsust kaubanduslikus kasutuses, on madal tsüklitõhusus, madal võimsustihedus ja süsteemi vähene vastupidavus korduva kasutusele, mille määrab kütuseelemendi või elektrolüüseri komponentide võime taluda tsüklite ajal tekkivaid mehaanilisi, termilisi ja keemilisi pingeid (Battery Cyclability, 2025). Lisaks reageerib alumiiniumanood süsteemi tühjenemise protsessis ära ning selle vahetamine saab toimuda ainult mehaaniliselt. Tsüklitõhusus on määratletud kui tühjenemis- ja laadimisvõimsuse suhe ühe laadimis-tühjenemistsükli jooksul (Amirante *et al.*, 2017). Al-õhkkütuseelemendi puhul tuleb arvestada sellega, et alumiiniumhüdroksiidi muundamine tagasi alumiiniumiks toimub krüoliidist (Na_3AlF_6) elektrolüüdis kõrgel temperatuuril (u 1000 °C). Madal tsüklitõhusus väljendub suures erinevuses laadimis- ja tühjenemispinge vahel – laadimispinge elektrolüüseris on palju kõrgem kui tühjenemispinge kütuseelemendis. Ideaalsetes süsteemides peaksid need pinged olema võimalikult sarnased. Suur pinge erinevus viitab olulistele energiakadudele ja madalale ümberlaadimise efektiivsusele. Energiatihedus näitab kui palju suudab kütuseelemendi üks ruumalaühik elektrienergiat anda. (Park *et al.*, 2015)

1.1. Elektrolüüdi liigid

Elektrolüüt on põhikomponent, mis ühendab anoodi ja katoodi omavahel iooniülekanedega, elektriline isolaator ja mehaaniline separaator. Metall-õhkkütuseelementi mõjutavad elektrolüüdi omadused naguioonjuhtivus, termiline stabiilsus, elektroodi märgumisvõime elektrolüüdis, elektrookeemiline aken, materjali eluiga ja õhukese kaitsekihi tekkimise võimalus elektroodi pinnale. Enamasti kasutatakse elektrolüütides lahustina vett, mille elektrookeemiline aken on alumiiniumi jaoks liiga väike, kuid teadaolevalt ei ole Al-õhkkütuseelementi paremat lahustit leitud. Elektrolüüte on erinevaid tüüpe: veepõhised, orgaanilised, pooltahked (näiteks geelelektrolüüdid) ja tahked ioonjuhtivad elektrolüüdid. (Srivastava, Neelam, Tiwari, 2009; Hayyan *et al.*, 2012, lk 106; Kumar, 2023; Hausbrand, Jaegermann, 2018, lk 232–245)

Veepõhistes elektrolüütides dissotsieerub lahustunud aine (sool, hüdroksiid) vees ionideks ja muudab elektrolüüdi ionjuhtivaks. Kõige sagedamini kasutatakse veepõhiste elektrolüütidenä leeliseid, nagu KOH ja NaOH, AA leelispatareides ja akudes ning vesiniku elektrolüüserites, kuna need on rahakotisõbralikud ja nendega saab teha suure jõudlusega seadmeid. Puuduseks on asjaolu, et lahuse kokkupuutumisel õhuga reageerib elektrolüüdis lahustunud süsihappegaas leelise, mille tulemuseks on karbonaatioonid (CO_3^{2-}). Selle reaktsiooni tõttu väheneb elektrolüüdi ionjuhtivus, aeglustub reaktsiooni kineetika ja võib toimuda soovimatute karbonaatsoolade, nagu kaaliumkarbonaadi (K_2CO_3) ja naatriumkarbonaadi (Na_2CO_3), sadenemine, kui lahus küllastub nende suhtes. (Naughton *et al.*, 2011, lk 1762–1768; Salado, Lizundia, 2022; Olabi *et al.*, 2021)

Elektrolüüdi üheks omaduseks on ionjuhtivus, mis on igal lahusel erinev ning sõltub kontsentratsioonist. Näiteks selles töös kasutatud 10% NaOH elektrolüüdi, millele on lisatud 20 mM stannaati ja 1 mM indaati ($10\% \text{NaOH} + 20 \text{mM Sn}^{\text{IV}} + 1 \text{mM In}^{\text{III}}$), ionjuhtivus on 368 mS/cm (Pärt, Teder, 2023). KOH ionjuhtivused on tavaliselt kõrgemad kui NaOH lahustel, seega on KOH parema sobivusega metall-õhksüsteemidele ja annavad kõrgemat võimsust (Olli, 2020). Siiski on NaOH odavam ja kergem, seega kogu süsteemi mass oleks väiksem ning energiatihedus suurem.

Orgaanilised elektrolüüdid koosnevad soolast ja orgaanilisest süsinikupõhisest lahustist, mis suudavad lahustada või dispergeerida ühte või rohkemat ainet (Organic Solvents, 2018). Orgaaniliste elektrolüütidega saavutatakse laiem elektrookeemiline aken kui veepõhiste elektrolüütidega ning nendega saab isegi Al-ioonaku muuta taaslaetavaks. (Clough, 2017; Moreno, 2024; Animesh, Saha, 2024; Asthana, Pal, 2020, lk 349–397)

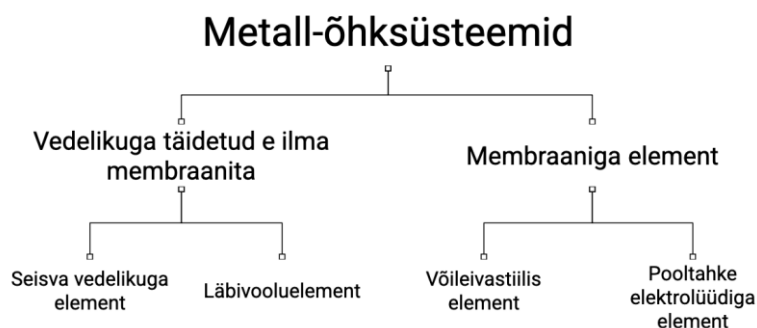
Orgaanilised elektrolüüdid ei suuda mõningaid soolasid lahustada nii efektiivselt, nagu veepõhised elektrolüüdid seda teevad. Siiski mõningates ioonvedelikes (sool, mis on toatemperatuuril vedelik) alumiiniumsoolad lahustuvad, kuid vastaval Al-ioonakul on tunduvalt madalam energiatihedus (40 Wh/kg) kui alumiinium-õhkkütuseelemendil (Lin *et al.*, 2015). Käesolevas töös uuritavad Alx anoodidele väga sarnased anoodid parandasid ka Al-ioonaku võimsust ja tsükleeritavust. (Sarapuu, 2023; Salado, Lizundia, 2022; Li *et al.*, 2023)

Tahketel ionjuhtivatel elektrolüütidel on hea termiline stabiilsus, väiksem süttimisohk kui orgaanilistel elektrolüütidel, lihtsam struktuur süsteemi kasutamiseks ja neil pole võimalust lekkida. Nendes on ioonsed laengukandjad, mis kannavad elektrilaengut ja liiguvad pooljuhtmaterjalis vabalt. Seetõttu on tahked elektrolüüdid sobivad just Li-ioonakudele ja vesinikkütuseelementidele, kuna Li^+ ja H^+ on väikesed ioonid. Al-õhkkütuseelemendi jaoks on Al^{3+} ioon liiga suure laenguga ning toatemperatuuril töötavaid Al-ioonjuhte ei teata, välja arvatud alumiiniumjodiid, kuid see reageerib vee või õhuniiskusega. Al-õhkkütuseelementides saaks kasutada tahket OH-ioonjuhtivat membraani, kuid seda kombinatsiooni ei ole veel

uuritud. Tahketeioonjuhtivate elektrolüütide puudus on enamasti madalam elektrilineioonjuhtivus ($< 10^{-6}$ S/cm) kui vedelatel elektrolüütidel, kuna tahkes olekus lahuses on enamusioone fikseeritud kristallvõre struktuuris ja ainult üksikud ioonid saavad vabalt energiat juhtida (Trishna..., 2017). Ehkki tahke elektrolüüdi kõrge sisetakistuse tõttu on raske kõrgeid võimsusi saavutada, saab tahket elektrolüüti teha palju õhemaks kui teisi elektrolüüdi tüüpe ning see annab suuremat võimsust. Seetõttu lubatakse suuremaid võimsusi just liitiumioontahkisakuga. Lisaks on tahke elektrolüüdi ja elektroodi vahel kontakti saamine keerulisem. (Koj, 2009, lk 68–75; Nidhi, Pal, 2020, lk 349–397; Ayushman, Ambika, 2021; Chen, Li, 2020, lk 115–160; Loftus, 2023)

1.2. Konstruksioonilised lahendused

Al-õhksüsteemi tüüpe liigitatakse siin töös kaheks alamliikidega grupiks (joonis 2). Esimene liik on vedela elektrolüüdiga täidetud ehk membraanita element, mis jaguneb omakorda seisva vedelikuga elemendiks ja läbivooluelemendiks. Teine liik on membraaniga element, mida saab jagada võileiva tüüpi elemendiks (ingl *sandwich style*) ja pooltahke elektrolüüdiga elemendiks.



Joonis 2. Metall-õhksüsteemide liigitus, käesolevas töös uuriti Al-õhk süsteemi

Vedelikuga täidetud ehk membraanita element on metall-õhksüsteemi üks kõige levinum tüüp. Tegemist on konstruktsiooniga, milles asetsevad jäigalt paigutatud anood ja katood, mille vahel pole membraani, seega on ainult vedel elektrolüüt. Elektroodide vahel ei teki elektrilühist, kuna need ei puutu omavahel kokku (vahemaa on 1 mm – 1 cm), kuid siiski on võimalik saavutada suuri voolutugevusi, kuna hüdroksiidi vesilahuseioonjuhtivus on üsna kõrge (kuni 1 S/cm). Samuti on hüdroksiidi vesilahus odav ja külmumistemperatuur on umbes -9 °C 10% NaOH kohta või -25 °C 20% NaOH jaoks, seega oleks see põhjamaade talvises kliimas kasutatav. (Liu, W. *et al.*, 2018; Liu, Q. *et al.*, 2020)

Seisva vedelikuga elemendis olev lahus ei liigu katse ajal ning selles töös kasutati väikest Tic-Taci karp, millesse konstrueeriti kütuseelement, millega sai mõõta avatud ahela pinget. Kommertsiaalselt on saadaval ka seisva vedelikuga metall-õhksüsteemid, mida saab kasutada

tagavara patareidena, näiteks matkale kaasa võtmiseks. Nendes kasutatakse tavaliselt alumiinium- või magneesiumanoodi ning elektrolüüt lisatakse alles vahetult enne kasutamist. (Aluminum Air Battery..., 2025)

Läbivooluelementi (ingl *flow cell*) eristab teistest metall-õhksüsteemide tüüpidest pidevalt liikumises olev elektrolüüt. Käesolevas uurimistöös käsitletakse läbivooluelementi nii, et süstalpumbaga surutakse elektrolüüt läbi vooliku süsteemi.

Läbivooluelemendi eelis on liikuv vedelik, mille abil saab vältida protsessi käigus tekkiva alumiiniumhüdroksiidi ja vesiniku kogunemist katoodi või anoodi pinnale, mille tulemusena võib anood lahustumatute reaktsioonisaadustega kattumise tõttu passiveeruda ning pinge järsult kukkuda. Lisaks saab läbivooluelemendis tekkivat produkti sadestada sel hetkel kui lahus jahtub. Siis koguneb sade selleks määratud anumasse ning ei satu mittesoovitud kohta. Läbivooluelemendi puudused on keerulisem süsteemi struktuur ning pumba vajadus. (Zhang, L. *et al.*, 2023)

Uurimistöös kasutatud läbivooluelement on väike ja mõeldud testmõõtmisteks, kuid sama tüüpi suurem prototüüp võiks sobida sõiduauto energiaallikaks. Suuremad süsteemid, mis on mõeldud auto vooluallikaks, ongi tüüpiliselt läbivooluelemendi stiilis. (Zero Emissions, Zero Compromise, 2022). Al-õhkkütuseelementide kasutamisel esineb probleem, et alumiinium korrodeerub kokkupuutel hüdroksiidiga, seega kui süsteemi ei ole vaja kasutada kaotab see kuuga ligi 80% oma mahutavusest, mis on palju rohkem kui viieprotsendiline kadu liitium-ioonipatareil või -akul. Üks lahendus oleks panna anoodi ja katoodi vahele eraldaja, et süsteemi mittekasutamise ajal pumbata anoodi poolele õli, mis alumiiniumiga ei reageeri (Fitzgerald, 2018). Töös lahendati see probleem nii, et katse lõppedes pumbati läbivooluelemendi sisse deioniseeritud vett – see eemaldas elektrolüüdi anoodilt ning peatas alumiiniumi korrodeerumise. Teine lahendus on õhukesekihilise alumiiniumi lõpuni reageerimine, mille tagajärjel pole enam anoodi ja elektrolüüdi vahel kokkupuudet ja reaktsioon katkeb.

Membraaniga elemendid võimaldavad asetada anoodi ja katoodi üksteisele lähemale. Metall-õhkkütuseelementides (ja ka enamikes teistes akutüüpides) on membraanid olulised, kuna need aitavad takistada elektrilühist anoodi ja katoodi kokkupuute tagajärjena. Lühise vältimiseks saab ka komponendid üksteisest kaugemale viia, kuid see ei ole kasulik, kuna suurema kaugusega on elektrolüüdi takistus suurem ja tagajärjena saadakse väiksem võimsus. Samas läbivooluelemendis ei kasutata membraane, kuna see võib takistada vedeliku voolu. Väikesed membraaniga elemendi tüüpi Zn-õhkpatareid on kommertsiaalses kasutuses, näiteks kuuldeaparaatide vooluallikana. Nendes on poorne membraan ja geelitaoline elektrolüüt. (Munirathinam *et al.*, 2019; Lu *et al.*, 2022, lk 1–34)

Olemas on kaioonjuhtivad membraanid, mis lasevad anoodile vaid teatud ioone, nagu hüdroksiidioone, poolvedelad membraanid, nagu polümeergeel membraanid või kaoliinsavi, mida uuriti ka selles töös. (Orendorff, 2012). Selles töös kasutatakse tahket poorset pabermembraani, mis laseb läbi kõik ioonid ja vedelikud (kasutatakse ka polüpropüleenmembraani). (Lv *et al.*, 2023; Gaele *et al.*, 2024; Tan *et al.*, 2024)

Võileiva tüüpi elemendiks kutsutakse pabermembraaniga metall-õhksüsteemi mudelit, mille välimus peale kokkupanemist meenutab võileiba, mida hoiab koos mitu magnetit. Elemendis on elektrootide vahel õhuke membraan (näiteks pabertaskurätik), mis imab endasse elektrolüüdi. Paberit kasutatakse membraanina, kuna selle poorsus ja krobelisus aeglustavad hüdroksiidioonide jõudmist anoodile ning seetõttu korrodeerub alumiinium aeglasemalt. See on kasulik, kuna väiksema korrosiooni tõttu tekib rohkem elektrienergiat ja vähem soojust ning gaase, mistõttu saab süsteem kauem elektrit toota. Paberitüki poorsuse tõttu imendub elektrolüüt üle terve anoodi parajas koguses ja aitab vältida vesiniku kogunemist anoodi pinnale. Lisaks on paber odav ning keskkonda säästvam kui paljud teised membraanid ja see lihtsustab süsteemi ülesehitust. Paraku on selle konstruktsiooni korral süsteemi võimsus tunduvalt väiksem kui vedelikuga täidetud süsteemis ja võimsus kipub ajas vähenema. (Wang *et al.*, 2019; Olli, Romann, 2022)

Pooltahkete ja tahkete elektrolüütidega elementide kasutamist metall-õhkkütuseelemendis on hakatud uurima, kuna vedel elektrolüüt võib lekkides põhjustada ohtu akule ning vähendada seadme võimsust. Samas võib katoodi ülejutamine takistada hapniku liikumist süsteemi. Mitmete metall-õhksüsteemide korral tekitab vedel elektrolüüt vesiniku eraldumise anoodil, mis lühendab süsteemi eluiga. Lisaks on keeruline kasutada vedeliku miniatursetes ja kaasaskantavates elektroonikaseadmetes. Vedelate elektrolüütide puudusi saab lahendada tahkete elektrolüütide kasutamisega, kuid näiteks tahke polümeerelektrolüüt on tundlik temperatuurile, sellel on madal ioonjuhtivus ja energiatihedus. (Gaele *et al.*, 2022, lk 12 875–12 895; Nishio, 2014; Chen *et al.*, 2023)

Pooltahke elektrolüüdi eelised polümeergeeli näitel on lekkevabadus, kõrgem juhtivus ja energiatihedus, väiksem mõjutatavus temperatuurist, lihtsam süsteemi ülesehitus, kuna membraani ei ole vaja kasutada, võimalus ehitada ohutuid elektrokeemilisi seadmeid, mida saab kasutada näiteks kantavates meditsiiniseadmetes. Lisaks vähendab alumiiniumi korrosiooni väike vee aktiivsus polümeergeelis, mis pikendab süsteemi eluiga ja võib lahendada Al-õhksüsteemide laadimise probleemi. (Yang *et al.*, 2022; Srivastava, Neelam, Tiwari, 2009)

Kaoliinsavi katsetasid membraani ja elektrolüüdina Al-õhksüsteemides teadaolevalt esimest korda aastal 2023 grupp Hiina teadlaseid. Kuna nad väitsid, et said kõrgeima efektiivsuse, mis kirjanduses varem mainitud, katsetati ka selles töös kaoliinsavi Al-õhkkütuseelemendis.

Pooltahke kaoliinsavi on üks potentsiaalsetest kandidaatidest olla samaaegselt membraan ja elektrolüüt, kuna selles on ühtlased poorikanalid, mis tagavad kõrge juhtivuse ja madala vee aktiivsuse, tänu millele on alumiiniumi korrosioon stabiilsem. Lisaks annab pooltahke kaoliinsavi kasutamine kõrge pinge ja väidetavalt vedelikutaolise ioonjuhtivuse ehk alumiiniumioonid (Al^{3+}) eemaldatakse ühtlaselt kaoliini pooride kaudu. Võrreldes polümeergeelidega on kaoliinsavi ka odavam, mis suurendab selle võimalust saada kaubanduslikku kasutusse. (Lv *et al.*, 2023)

2. KÜTUSEELEMENDI VALMISTAMINE

Töös kasutati kommertsiaalseid katoode Advanced GDC (Superaccu, 2024) ning käesoleva töö eesmärk on peamiselt erinevate anoodide ja elektrolüütide testimine ning uurimine, kuidas uued anoodi või elektrolüüdi komponentide kombinatsioonid või töötlemise viisid süsteemi mõjutavad. Uurimist ja kütuseelemendi valmistamist ei saaks teostada ilma erinevate protseduuride ja aparatuurita, mida tutvustatakse järgnevates peatükkides.

Töö sisu on ka isetehtud läbivooluelemendi, mis oli vahetult enne töö alustamist valminud ja testimata, arendamine. Töö käigus tehakse selle konstruktsioonis muudatusi. Tänu nendele muudatustele saavutatakse piisavalt muljetavaldavad tulemused, et edasi uurida uusi alumiiniumanoodide Alx ja Aly.

2.1. Kasutatud aparatuur

Elektrokeemiliste parameetrite mõõtmiseks kasutatakse Autolab PGSTAT-302 potentsiostaat/galvanostaat mõõtesüsteemi, millega saab mõõta süsteemi pinget, voolutugevust, takistust jms. Alternatiivselt mõõdetakse mõnes katses elektrokeemilisi parameetreid multimeetritega HoldPeak HP-90EPC ja DVM810. Multimeetriga Amprobe 5XP-A kontrollitakse enne katse toimumist elektrilühise puudumist kütuseelemendis.

Anoodide valmistamiseks kasutatakse magnetronpihustusaparaati AJA International UHV (ingl *ultra high vacuum*). Valmistatud anoodide pindasid vaadeldakse optilise metallurgilise mikroskoobiga Meiji MX 8500, millel on Canon R5 mikroskoobikaamera. Täpsemaks vaatlemiseks kasutatakse aatomijõumikroskoopi Bruker NanoScope 6.

Anoodide kaalumiseks kasutatakse kaalu Kern ABT 220-5DM 82/220g täpsusega 0,01 mg ja erinevate keemiliste ainete kaalumiseks 0,01 g täpsusega kaalu Kern KB max 3610 g. Infrapunatermomeetriga HP-880NK mõõdeti erinevate komponentide (nt elektrolüütide) temperatuuri. Hüdroksiidi läbivooluelementi liigutamiseks kasutatakse süstalpumpa Aladdin AL-1000.

2.2. Kasutatud kemikaalid

Elektrolüütide tegemiseks kasutati naatriumhüdroksiidi (Lach:ner, puhtusaste > 99%; Fluka, puhtusaste > 99%), kaaliumhüdroksiidi (Sigma-Aldrich, reagenti puhtusastmega 90%, millest ülejäänud lisandid on enamasti vesi ja kaaliumkarbonaat), liitiumhüdroksiidi (Novosibirskii Zavod Redkih Metallov, puhas). Inhibiitoritena kasutati tina- (Aldrich, naatriumstanaat

(Na_2SnO_3) ja indiumiühendeid (Reachim, indium(III)oksiid (In_2O_3), millest soolhappega kuumutamisel saadi InCl_3 ja sellest naatriumhüdroksiidiga Na_3InO_3).

Katsetes kasutati pooltahket pastalaadset elektrolüüti, mille tegemiseks võeti KOH-i ja kaoliini ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) massivahekorras 1:1. Pooltahke pastalaadne kaoliinist elektrolüüt on aeglaselt voolav paks mass, mida saab raskustega süstlaga mõõteelementi süstida, kui plastikust süstlanõel on jämeda otsaga.

2.3. Tiitrimine

Tiitrimiseks nimetatakse kvantitatiivse keemilise analüüsi protseduuri, mille käigus uuritavale lahusele lisatakse kindla kontsentratsiooniga reagendi lahust ning selle kaudu saadakse teada uuritavas lahuses sisalduv ainehulk. Selles töös kasutati leelise kontsentratsiooni määramiseks tiitrimist kindla kontsentratsiooniga soolhappelahusega. Sealjuures kasutati reaktsiooni lõpp-punkti määramiseks värviindikaatorit. (Lust *et al.*, 2019)

Tiitrimiseks kasutati keeduklaasi, millesse pipeteeriti automaatpipetiga 1 ml uuritavat aluselist lahust ja sellele lisati 10 ml vett ning 7–10 tilka universaalindikaator lahust. Seejärel täideti bürett täpselt 0,1 M soolhappe (HCl) lahusega. Tiitrimiseks avati büreti kraan ja hakati keeduklaasi tilkhaaval lisama happelahust kuni indikaatori värvi muutumiseni (joonis 3). Indikaatori värvi muutumine on signaal, et reaktsioon on lõpuni toimunud ja lahuse pH on muutunud aluselisest neutraalseks, kuna happelahuse ja aluselise lahuse reaktsioonisaadusteks on vesi ning sool, mis on neutraalsed. Kui tiitrides lisada liiga palju soolhappe lahust, muutub segu keeduklaasis happeliseks ja aluse kontsentratsiooni määramine ei ole enam täpne. Büreti pealt saab näha kui palju happelist lahust kulus ning arvutades saab teada, milline on lahuse kontsentratsioon.



Joonis 3. Aluselise lahuse tiitrimine happelahusega universaalindikaatori abil. Lilla värvus viitab reaktsiooni lõpule ehk aluse muutumist neutraalseks (autori foto)

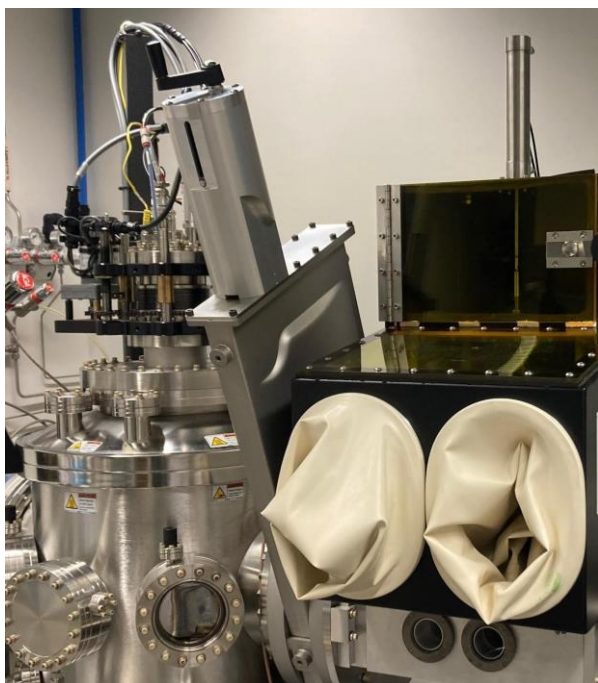
Töö käigus oli vaja teha 2 M kaaliumhüdroksiidid (KOH) lahuse kontrolltiitrimine, et täpsustada kontsentratsiooni. Kontrolltiitrimine tehti, kuna tahke hüdroksiid on hüdrokoopne ja seob õhuniiskust ja reageerib süsihappegaasiga, seega kaalumise teel ei saa täpset kontsentratsiooni arvutada. Seega pipeteeriti automaatpipetiga keeduklaasi 1 ml KOH lahust, lisati vesi ja indikaator ja seejärel saadi teada, et lahuse neutraliseerimiseks kulus büretist 17,5 ml soolhappe lahust, mis tähendab, et tehtud kaaliumhüdroksiidi lahus oli tegelikult $17,5 \cdot 0,1 \div 1 = 1,75$ M. Vastavalt sellele teadmisele lisati lahusele KOH-i juurde, et saada 2 M lahus. Analoogselt testiti ka teisi elektrolüüte.

2.4. Magnetronpihustus (tolmustus)

Magnetronpihustusaparaadiga saab erinevatele pindadele, nagu klaasile või metallikihile, peale sadestada õhukesti alumiiniumi, kulla, tina jt metallide kihte ja töödelda neid erinevatel temperatuuridel. Sadestamise protsess toimub vaakumis, milles on tekitatud elektriväli, mis aitab kaasa metalli sadestamisele soovitud pinnale.

Alumiiniummanoodide sadestamiseks kasutati magnetronpihustusaparaati (vt joonis 4) viidud klaasplaate, millele sadestati alumiinium peale. Samuti saab aparaadis neid kihte ka kuumutada soovitud temperatuurini (nt 300 °C). Algul on vaja asetada objektid, mida soovitakse katta metallikihiga, metallist alusplaadile ja kinnitada need klambritega, et objektid ei kukuks plaadi küljest ära. Seejärel asetatakse plaat lifti ja sõidutatakse kuivkambrisse, kust pääseb eelvaakumkambrisse. Eelvaakumkambriga ja peakambri vahel on luuk, mille peab vastavat mehhanismi kerides üles tõstma ning siis lükatakse plaat haaratsiga peakambrisse. Haarats tõmmatakse välja ning kammer suletakse. Edasi tekitatakse kambris vaakum, milles rõhu tase on $10^{-8} - 10^{-9}$ Torri. Sadestamise jaoks pannakse plaat keerlema ja juhitakse kambrisse argooni rõhuga 3 mTorri. Elektroodide vahele rakendatakse mitmesaja voldine pinge, mille tagajärjel tekib plasmapiilv. Peakambri allosas on silindrikujuline toru kaanega, mille sees on soovitud metalliga (nt alumiinium, kuld, vask) väike ketas. Metall all on magnetid ja vesijahutussüsteem. Magnetid aitavad tekitada sobiva kujuga plasmapiilve. Plasmapiilvest tekivad Ar^+ ioonid, mis pommitavad metallketast ja selle tagajärjel pihustuvad metalli aatomid laiali (Magnetron sputtering, 2025). Metall sadeneb sisestatud objektile ja soovitud paksuse saamiseks tuleb protsessi aega reguleerida. Vajadusel on võimalik ka metalli kuumutada kuni 600 °C. Kui objekt on maha jahtunud, avatakse vaheluuk ja plaat tõstetakse haaratsiga eelvaakumkambrisse. Eelvaakumkambriga pumbad seisatakse ja vaakumkamber täidetakse lämmastikuga tavarõhuni (760 Torri ehk 1 bar). Seejärel tõstetakse plaat kinnastega lifti peale tagasi ja tuuakse plaat välja. Kogu protsessi juhitakse arvutiga.

Varem on kirjanduses tehtud vaid üks magnetronpihustusaparaadiga sadestatud anoodiga uurimus. Tolles töös sadestati magneesiumi- ja alumiiniumisulam kokku ning süsteemi katsetati neutraalses NaCl lahuses. Katsed andsid võimsustiheduse $2,8 \text{ mW/cm}^2$, mis võrreldes suurima võimsustihedusega 350 mW/cm^2 , mis Al-õhksüsteem on andnud polüpropüleenist membraani ja kahe elektrolüüdiga, pole märkimisväärselt suur (Tan *et al.*, 2023). Siiski andis too süsteem kõrge mahutavuse $2279 \text{ mAh/g}_{(\text{anode})}$ ja kulonilise efektiivsuse 83,4 %. (Magnetron sputtering, 2025; Huang *et al.*, 2022)



Joonis 4. Magnetronpihustusaparaat (autori foto)

2.5. Optiline- ja aatomijõumikroskoopia

Aatomijõumikroskoopia (ingl *atomic force microscopy* – AFM) on mikroskoopia vorm, millega saab mõõta ja visualiseerida pindu nano- ja mikroskaalal (pildi mõõtmed 200 nm – $100 \text{ }\mu\text{m}$). Kõige sagedamini kasutatakse AFM-i väikesemahuliste struktuuride visualiseerimiseks, kuid sellega saab ka mõõta elektrilisi, mehaanilisi ja muid materjalide omadusi. Seetõttu leiab aparaat (vt joonis 5) kasutust paljudes teadus- ja arendustegevuste valdkondades, nagu molekulaar- ja rakubioloogia, mikroelektronika, energiasalvestuse ja energiatootmise seadmetes ning veel.



Joonis 5. Töös kasutatud aatomijõumikroskoop (autori foto)

AFM-i töötamispõhimõtte hõlmab endas väikest teravat nõela (teravikku), mis pinnale piisavalt lähedal olles tunneb proovi poolt mõjuvaid jõude ning seetõttu liigub natuke eemale, et vältida teraviku katki minemist. Algul lastakse laser teraviku peale ning see mõõdab kui palju teraviku hoidja vetrub (ehk läbipaine), kui see pinda puudutab. See laseri liikumine tuvastatakse fotodetektori abil, mis muudab laseri poolt kuvatava valguse elektriliseks signaaliks, millest luuakse kolmemõõtmeline pilt. Positsioneerimistarkvara muudab terava nõela hoidiku ja proovi omavahelist suhtelist positsiooni kolmes mõõtmes. Kogu see süsteem peab olema stabiilses keskkonnas (tavaliselt keldrikorrusel), kus temperatuur, heli ja müra vibratsioon oleks võimalikult palju summutatud, kuna iga proovi liikumine mõjutab kohe loodavat pilti. Lisaks on AFM asetatud metallist kappi ja aparatuur on kummidega kindlustatud tasapinnast kõrgemale, et kui leiab aset mingi vibratsioon (nt traktor sõidab mööda), siis oleks proov ikka võimalikult paigal. (What..., 2025)

Enne proovi mõõtmist kasutatakse umbes 300 mikromeetrilise pildi laiussega optilist kaamerat, et panna teravik paika. Seejärel seatakse kiiruse parameetriks 0,2 Hz, mis tähendab, et aparaat mõõdab umbes viie sekundi jooksul ühe horisontaalse joone, siis liigub teravik ühe piksli võrra alla ja hakkab järgmist rida mõõtma. Töös mõõdeti alumiiniumi pinda lahutusvõimega 512 mõõtepunkti iga joone kohta. Korrutades seda viiega, saab teada, et pinna mõõtmiseks läks 2560 sekundit ehk umbes 43 minutit. Kui seadistada AFM mõõtma kiiremini, siis võib visualiseeritud pilt tulla udune. Teravik pannakse mõõtmiseks vibreerima 300 kHz juures. Kui AFM-i pilt on valmis, saab tarkvaraga Gwyddion seda töödelda (näiteks pildi värvi vahetada) ja 3D mudeliks muuta, et näha kõiki mõõtmeid, mida AFM mõõtis. AFM-i abil saab uurida erinevaid materjale ja kirjeldada erinevaid protsesse, nagu hõõrdumine,

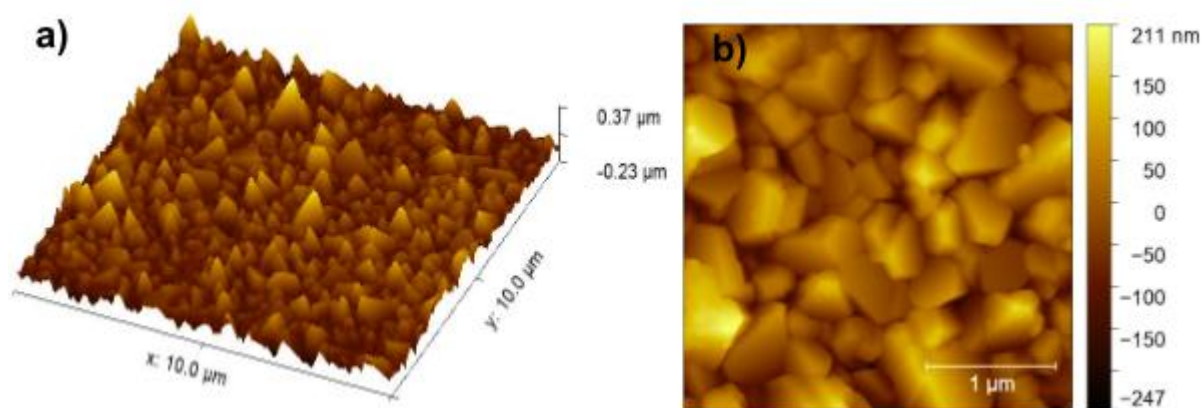
korrosioon, söövitamine, määrimine, plaatimine ja poleerimine. Lisaks saab materjale visualiseerida ja arvutada kui suur on selle pindala arvestades pinnakaredust. (Gowri *et al.*, 2023)

Optiline mikroskoop kasutab nähtavat valgust ja läätsede süsteemi, et suurendada väikeste proovide kujutisi. Loodud kujutisi saab vaadelda silmaga või jäädvustada kaameraga, kuid vanemad tehnoloogiad kasutasid jäädvustamiseks fotofilmi. Optilise mikroskoobiga saab pindu suurendada vastavalt läätsle 40× kuni 1000×, kuid töös kasutataval mikroskoobil on objektiivid suurendustega 5×, 10×, 20× ja 50×. Lisaks on mikroskoobis okulaar suurendusega 10×, seega tuleb korrutada kõiki kasutatavate objektiivide suurust kümnega, et saada reaalne kogusuurendus. 50× objektiivi kasutades saab näha pilti, mille laius on 261 mikromeetrit. Seega ei saa optilise mikroskoobiga pindu suurendada nii palju, kui AFM-iga saab, sest valguse lainepikkusest (380–750 nm) väiksemat teravat pikslit pildile ei saa. Töös peamistest kasutatud anoodidest Al, Alx ja Aly-ist tehti optilise mikroskoobiga pilte, kasutades 50× objektiivi (joonis 6). Pilte vaadeldes saab teha järelduse, et Alx-i pind on kolmest anoodi tüübist kõige karedam ja kontrastsem. Nii Al kui ka Aly on enam-vähem siledad ja läikivad metallilised pinnad. (Augusto, 2016, lk 197–245)



Joonis 6. Läbi optilise mikroskoobi vaadeldud a) Al, b) Alx ja c) Aly anoodid, mille pildistamiseks kasutati helevälja kontrasti meetodit, peegelduvat valgust, 50× objektiivi, pildi laius on 174 mikromeetrit

Suurema suurendusega optilise mikroskoobiga vaadelda ei saa ning selleks tuleb kasutada aatomijoomikroskoopi või elektronmikroskoopi. Seega tehti aatomijoomikroskoobiga Aly-i pinnast pilt, mis on näha joonisel 7. Piltidel on näha väikeseid alumiiniumi kristalle ning kuidas Aly-i pind on lähedalt vaadates kare. AFM mõõdab ka struktuuride kõrgust ning graafikul on näha, et pinna kõrgusprofiil on 458 nanomeetrit.



Joonis 7. Aly anoodi pinnast tehtud a) 3D joonis 10 × 10 mikromeetrit alast ja b) 3 × 3 mikromeetrine pilt aatomijõumikroskoobiga

2.6. Al-õhksüsteemi osad

Igas Al-õhksüsteemis peab olema olema anood, katood ja üks elektrolüütide tüüpidest. Muidu ei saa vajalikud reaktsioonid toimuda. Anood on kütuseelemendi tühjenemisel negatiivne ja laadimisel positiivne elektrood, sealjuures tühjendamisel liiguvad reaktsiooni toimumisel anioonid anoodi suunas – sellest tuleneb ka nimetus. Uuritavas metall-õhkkütuseelemendis on anoodiks metallikiht või plaat ja süsteemi tühjenemisel liiguvad OH^- anioonid anoodi poole (joonis 1).

Katood koosneb enamasti gaasidifusioonikihist, katalüsaatori kihist ja voolukogujast. Difusioonikiht on süsinikust ja hüdrofoobsest sideainest loodud materjal, mis tagab õhu liikumise läbi katoodi, kuid takistab vedelike väljumist. Voolukoguja on enamasti valmistatud nikkelvõrgust või nikkelvahust ning ühendatakse välise vooluvõrguga. Katalüütiliselt aktiivne kiht koosneb katalüsaatorist süsiniku pinnal ja sideainest ning on hapniku redutseerimisreaktsiooni (2) toimumise asukoht (Liu, K. *et al.*, 2017; Harting *et al.*, 2011).

2.6.1. Anood

Selles uurimistöös kasutatakse nii klaasile sadestatud erinevate paksustega ja töötlemistemperatuuridega (40 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C ja 600 °C) alumiiniumkihte Alx ning Aly kui ka alumiiniumi plaate, mis on 99,999% puhtusega ning vastavalt 1–2 μm paksusega, lisaks 99,9999% ja 97% puhtusega Al anode, mis olid 0,5 mm või 1 mm paksuse plaadi kujul. Puhtus on oluline, kuna puhtama alumiiniumiga anood annab väiksema korrosiooni (Doche *et al.*, 1997).

Selles töös uuriti kõige põhjalikumalt just alumiiniumanoodi, kuna eeldati, et seda varieerides on võimalik saavutada kõrgeid efektiivsusi ja võimsusi. Seda arvati, kuna alumiinium-õhksüsteemi praktiline energiatihedus on kuni 4300 Wh/kg (Al_2O_3 suhtes), mis jääb enim

uuritud metall-õhksüsteemide anoodidest (Li, Zn, Mg, Fe ja Ca) alla ainult liitiumile, mille praktiline energiatihedus on 5200 Wh/kg Li_2O suhtes. Töös kasutatud Alx anood on optimeeritud suure võimsuse jaoks (8× suurem võimsus kui tavalise alumiiniumiga), kuid Aly on sobilik anoodimaterjal kõrge energiatiheduse jaoks (andes siiski 2× kõrgema võimsuse kui tavaline alumiinium). (Goel *et al.*, 2020)

Metall-õhksüsteemis anoodi kasutamiseks peab selle enne suuremast klaasplaadist murdma vastava suurusega kujundiks. Selle jaoks tõmmatakse teemantviiliga klaasile, millel on alumiinium peale sadestatud, kriim ja murtakse klaas sobivaks suuruseks. Võileiva stiilis elemendis kasutamiseks kleebitakse anoodi tagumisele küljele teip, kuid läbivooluelemendi jaoks kleebitakse anood silikoonliimiga läbivooluelemendi külge, et elektrolüüt ei hakkaks lekkima. Kui katse on lõpetatud, pestakse anood võimalikult kiiresti elektrolüüdist puhtaks, et alumiinium ei reageeriks edasi. Reageerinud alumiiniumi pindala mõõdetakse ja arvutatakse edasiste arvutuste jaoks.

2.6.2. Katood

Üheks katoodi valmistamise mooduseks on luua algul katalüsaatorkiht, milleks segatakse kokku süsinik, mis suurendab katoodi juhtivust, katalüsaator (nt MnO_2 või Co_2O_3 ehk must koobalt) ja sideaine polütetrafluoroetüleen (PTFE) lahusti abil, milleks võib olla näiteks etanool. Teiseks on vaja koostada difusioonikiht, milleks segatakse kokku PTFE, süsinik ja etanool. Mõlemad pastad rullitakse rullpressiga õhukeseks. Katalüsaatori ja difusioonikihi vahele asetatakse niklist võrk, kõik need rullitakse kokku. Saadud plaat kuivatatakse umbes 60 °C juures. Töös lõigati katood vastavalt süsteemi tüübile sobivasse suurusesse ja liimiti kokku vastava plaadi külge. Kütuseelemendiga ümber käies pidi vältima katoodi otsest puudutamist kätega ja muude teravate asjadega, kuna see teeks katoodi kihile kriimu või augu sisse, mille tõttu võib see lekkima hakata. (Seo *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2020)

Katoodide kineetika ei ole perfektne (siiski oluliselt efektiivsem kui alumiiniumanoodidel), kuna selles toimuva hapniku redutseerimisreaktsiooni käivitamiseks on vaja suurt ülepinget, mille tõttu on energiatihedus ja efektiivsus limiteeritud. Kõrget elektrokatalüütilist efektiivsust annaksid erinevad väärismetallid, kuid need on kallid, mistõttu uuritakse muid lahendusi. Katoodid võivad ka hakata lekkima, kuna nende hüdrofoobne kiht ei pruugi olla piisavalt hea. See omakorda ei lase õhul siseneda süsteemi ning energiat andev reaktsioon ei saa täielikult toimuda. Lisaks võivad katoodid saada kahjustada ning seetõttu on neid vahel vaja vahetada. Katoode on vaja veel arendada, et need ei laseks süsihappegaasi (CO_2) süsteemi sisse, kuna CO_2 reageerib aluselise elektrolüüdiga ning tihti on kõrvalsaadusteks tahked soolad, mis takistavad katoodi tööd ning elektrolüüdi juhtivus langeb. (Liu, K. *et al.*, 2017; Liu, Y. *et al.*, 2017)

2.6.3. Elektrolüüt

Selles töös kasutatakse enamikus katsetes elektrolüüti, millele on lisatud korrosiooniinhibiitorid: 10% NaOH + 20 mM Sn^{IV} (tegelikult Na_2SnO_3) + 1 mM In^{III} (tegelikult Na_3InO_3). Lisaks testiti järgnevaid elektrolüüte:

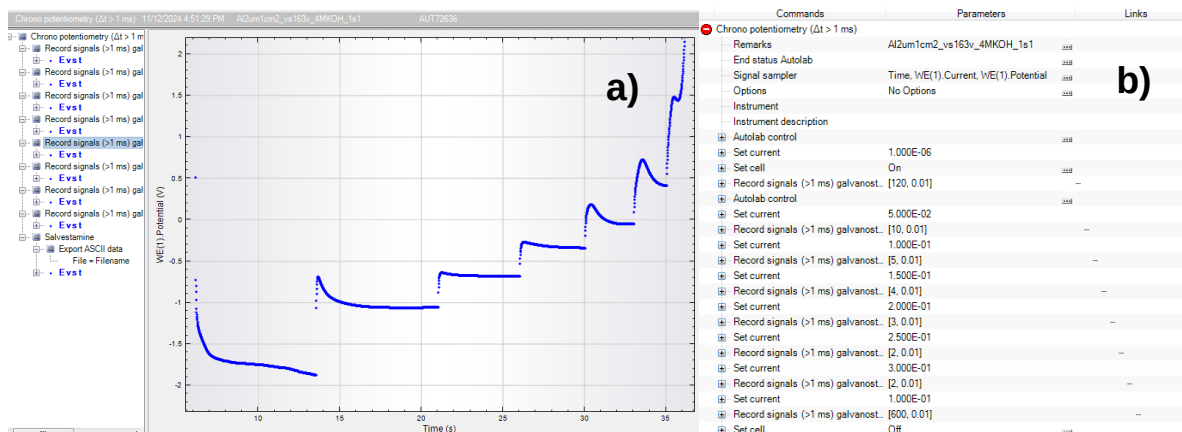
- 2 M NaOH või 2 M LiOH või 2 M KOH või 2 M KOH;
- 2 M KOH + Sn^{IV} + In^{III} ;
- 4 M KOH;
- kaoliinsavi segu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 4 M KOH-iga või 10% NaOH + Sn^{IV} + In^{III} -iga.

Elektrolüüte valmistades on oluline jälgida, et kuna tüüpiliselt tahke hüdroksiidi lahustumisel lahus kuumeneb, siis tuleb lasta sellel enne katses kasutamist maha jahtuda. Erinev temperatuur mõjutab katsetulemusi ning selles töös ei soovitud uurida erinevate temperatuuride mõju katsele. Lisaks tuleb ohutuse tagamiseks kanda kaitseprille ning vajadusel ka kummikindaid ja kitlit, et olla kaitstud võimalike pritsmete eest.

2.7. Mõõtmisprotseduurid

Erinevate Al-õhkkütuseelemendi osade kasuteguri hindamiseks on vaja teha vastavaid mõõtmisi, millega saab teada, kas komponent lisas efektiivsust või mitte. Iga kord kui muuta midagi kütuseelemendi komponentides, näiteks lisades inhibiitoreid (nt Sn^{IV} , In^{III}), siis tuleb elementi katsetada ja hiljem saadud tulemustega teha arvutused, et teada saada, mis efektiivsused katse andis. Arvuliste väärtuste saamiseks on vaja aga kasutada erinevaid mõõteriistu. Selles töös kasutatakse potentsiostaat/galvanostaat seadet nimega Autolab, mis võimaldab teostada erinevaid elektrokeemilisi mõõtmisi, näiteks kui voolutugevust rakendada süsteemile, siis väljundina annab Autolab graafiku, kus on pinge sõltuvus ajast.

Joonisel 8a on näha, kuidas kütuseelemendile rakendati erinevaid voolutugevusi. Alates vasakult mõõdeti vastavalt 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mA. Joonisel vastab igale sinisele joonele erinev voolutugevus, kuni lõpuks alumiinium sai otsa ehk katse sai läbi. Esimene režiim on 0 amprit, kuna siis toimub OCV mõõtmine ja kui OCV jääb stabiilseks, lülitatakse programm käsitsi järgmisele voolutugevuse režiimile. Lisaks on võimalik kirjutada skript, mis vahetab ise voolutugevust kui pinge jõuab teatud väärtuseni, kuid selles katses seda ei rakendatud. Viimane punkt, mis saadi positiivse pingega on 190 mA/cm^2 , mis vastab sisuliselt lühisvoolu väärtusele (graafikul on arvud negatiivsed, kuna juhtmed olid tahtlikult teistpidi ühendatud).



Joonis 8. a) Autolabi graafik katse Al 1,4 μm anoodi ja 4 M KOH elektrolüüdi korral võimsuse mõõtmiseks erinevate voolutugevuste korral ja b) Autolabi skript

Mõõteprotseduuri koostamiseks tuli skript (vt joonis 8b) kirjutada nii, et ühele reale lisati voolutugevus amprites ning järgmisele reale aeg ja mõõtevahed sekundites, seega näitab graafik pinge sõltuvust ajast. Iga soovitava voolutugevuse ja aja kirja panemiseks tuli seda protsessi korrata. Joonisel 8 on algul katsele rakendatav voolutugevus 0 A ning skriptis on kirja pandud, et see püsiks 120 sekundit, kuid realselt lõpetatakse see samm varem ära, siis kui graafikul on pinge stabiliseerunud. See näitab, et alumiiniumanoodile tekkinud oksiidikiht on ära reageerinud ja kindlustab, et järgnevad andmed oleksid korrektsed. Järgmiseks algab 50 mA rakendamine, mis kestab 10 sekundit ning järgnevalt rakendatakse voolutugevused 100 mA, 150 mA, 200 mA, 250 mA, 300 mA, 100 mA. Suure tõenäosusega ei jõua katse viimaste voolutugevuste väärtusteni, kuna ilmselt reageerib anood lõplikult ära selleks ajaks, kuid igaks juhuks on need seal olemas.

2.7.1. Läbivooluelemendi koostamine

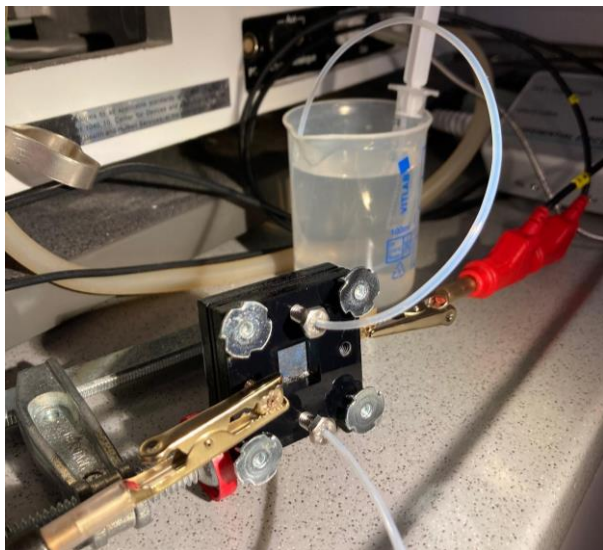
Kütuseelemendi testimiseks on vaja valmistada katood ja plastist mõõteelemendi osad, mille ümber asetatakse kõik ülejäänud osad selleks, et need koos püsiks. Katood liimitakse ühe plastist aluse keskele, milles on väike tunnel elektrolüüdi läbi voolamiseks. Anoodi poole pannakse 2 mm laiune silikoonist tihend, mis kleepub mõlemalt poolt. Hilisemates katsetes lisati silikoontihendile ka silikooniimi. Alumiiniumanoodi alla läheb kullatud molübddeenist õhuke riba, mis käitub kui kontakt. Silikoontihendi peale läheb anood. Anoodiks on tüüpiliselt klaasile sadestatud alumiiniumkiht koos lisanditega (osad neist on ka kuumutatud), mis on eelnevalt lõigatud (teemantviiliga kriibitud ja siis murtud) sobiva suurusega riskülikuks. Oluline on jälgida, et metallikihi pool oleks katoodi suunas ja et klaasi liigutatakse ainult kinnastega või pintsettidega. Sõrmejälje metallikihi peale sattumisel võib see mõjutada katse tulemusi, kuna sõrmejalg on sisuliselt kiht õlijast ainet. Katoodiga plastikplaat ümbritsetakse mõlemalt poolt paksemate plastikplaatidega ja lõpuks surutakse plaadid poltide abil kokku. Ühele nendest plaatidest saab kinnitada keermete abil kaks voolikut, millest ühest läheb elektrolüüt läbi ja jõuab katoodini.

Katoodiga plastikraami sees on tunnel, milles voolab elektrolüüt. See tunnel asub kahe elektroodi vahel ning suunab elektrolüüdi edasi järgmise voolikuni, mille teine ots asub puhta veega keeduklaasis. Katse ajal tekkivat vesinikku kogutakse süstlasse ainult siis kui ainete reageerimisel tekib 0,2–2 ml vesinikku, kuna väiksemat gaasi kogust määratleda süstlas olemasolevate meetoditega (vaatlemisega) on komplitseeritud. Lisaks tekib vesiniku kogudes süstlasse ilmselt ka mõõteviga, kuna vesinik suudab molekuli väikeste mõõtmete tõttu läbida vooliku ning süstla materjali. Läbivooluelemendi külge kinnitatakse krokodill-klambritega juhtmed, mis on ühendatud Autolabiga, et kütuseelemendile rakendada soovitud voolutugevust ja mõõta, kui suur pinge tekib tühjenemisprotsessi ajal.

2.7.2. Läbivooluelemendi testimine

Testimiseks asetatakse kütuseelement pitskrui vahele nii, et elektrolüüt siseneks alt ja väljuks ülevalt. Nii saavad protsessi käigus tekkivad gaasimullid (nt vesinik) väljuda kergemini. Süsteemi küljes olev alumine voolik ühendatakse süstla külge, milles on elektrolüüt, ja ülemine voolik ühendatakse süstlaga, milles on destilleeritud vesi. Elektrolüüt siseneb voolikusse, läbib kütuseelemendi ja jõuab destilleeritud veega süstlasse, millest see väljub keeduklaasi. Korrosiooni käigus tekkinud gaasid jäävad destilleeritud veega süstlasse, tänu millele saame lisainfot katse käigus toimuva korrosiooni kohta.

Molübdeenplekist riba külge ühendatakse kontaktiks kullatud krokodill-klamber (joonisel 9 punane banaanpistiku ümbris) ja katoodile ühendatakse teine krokodill-klamber. Katoodi kontaktiks on kruvi, mille all on vasktraadist kera, mis aitab katoodiga kontakti saada. Krokodilli otstega juhtmed on ühendatud Autolabiga, millega teostati kronopotsiomeetria mõõtmise, kus kütuseelemendile rakendatakse konstantne voolutugevus ja mõõdetakse pinget ajas. Katse alustamiseks käivitatakse Autolabi programm ja süstalpump, mis surub süstlast elektrolüüdi süsteemi.



Joonis 9. Läbivooluelemendi testimine (autori foto)

Alguses mõõdab programm OCV väärtust. Kui pinge jõuab ligikaudu 1,9 voldini, lülitatakse sisse programmi järgmine samm, mis mõõdab pinget 50 milliampri korral. Katse käigus õhuke Al kiht lahustatakse täielikult sellel alal, kuhu hüdroksiid pääseb. Enamasti jääb sellele alale ka mõni gaasimull, mille alt alumiinium täielikult ei lahustu. Katse lõppedes tõmmatakse algseks puhastamiseks süstalpumbaga kütuseelemendi destilleeritud vesi ja hiljem ka kuivatamiseks õhk. Seejärel on oluline süsteem kiirelt lahti võtta ja metalliga klaas ära pesta, kuna mõnel juhul võib elektrolüüt metallikihiga edasi reageerida. See võib mõjutada korrosiooni ja efektiivsuse arvutamise täpsust. Ülejäänud elemendi osad pestakse destilleeritud veega ja katoodi hoitakse umbes 10 minutit vees. Need kuivatatakse lämmastiku joas ja jäetakse õhu kätte kuivama. Efektiivsuse arvutamiseks võetakse vajaminevad andmed Autolabi graafikult ja arvutatakse lõpptulemuse võrdlemiseks tarviklikud tulemused. Autolabi graafikult saab lugeda järgnevaid andmeid:

- 1) kronopotsiomeetria graafikut integreeritakse ehk arvutatakse graafikualune pindala;
- 2) 50 mA tsükli algus- ja lõppaeg;
- 3) maksimaalne pinge.

Uurimistöö käigus avastati ka prototüübi puudus, mis väljendus vesiniku kinni jäämises anoodi ülemise serva nurkadesse. Selle vältimiseks muudeti keskmist katoodiga plaati ühest sisemisest servast ümaraks. Tänu kaarjale äärele saab tekkiv gaas hõlpsamalt liikuda teisse voolikusse.

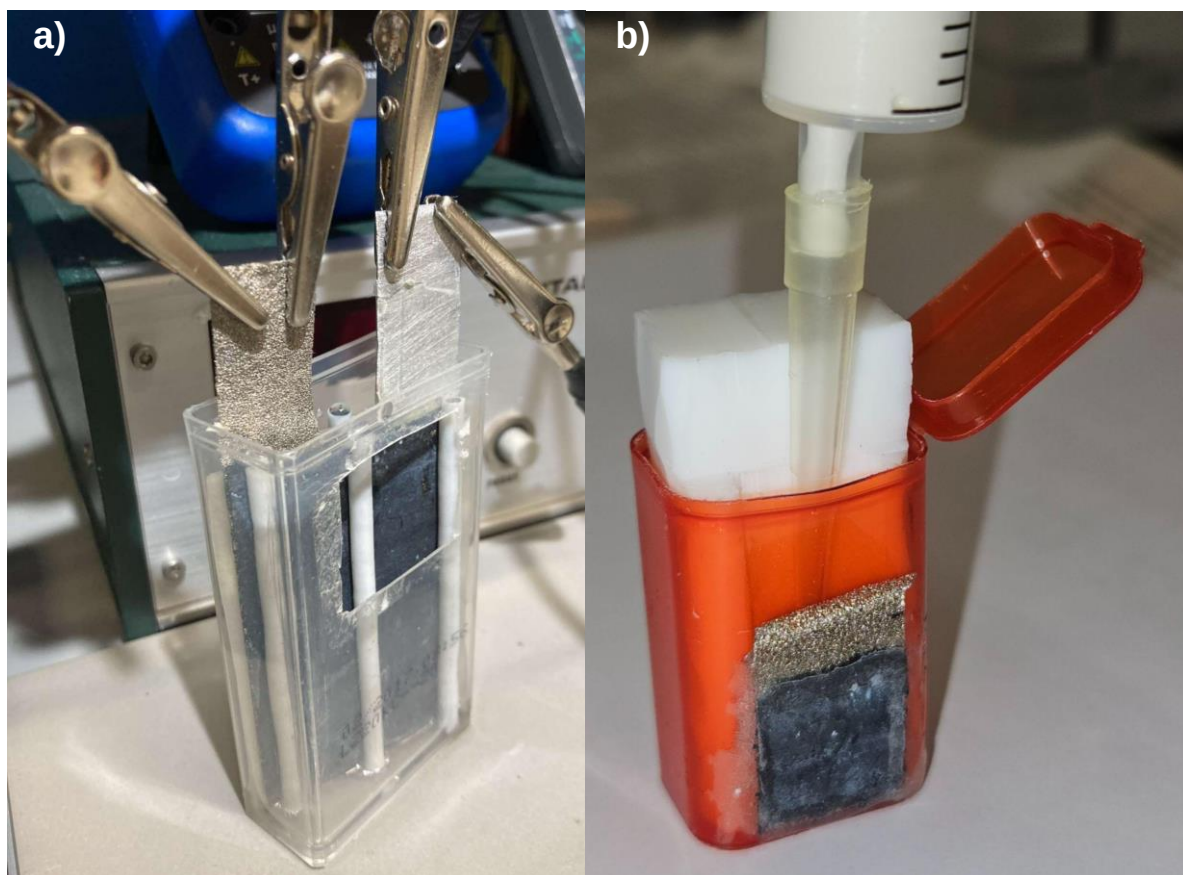
2.7.3. Seisva vedelikuga elemendiga katsed

OCV väärtust mõõdetakse väikesesse Tic-Taci karpi konstrueeritud seisva vedelikuga elemendiga, milles saab anode kiiresti vahetada. Kütuseelemendi lisatakse elektrolüüdi lahus enne anoodi asetamist ning elektrolüüdi sisse langetatakse anood, mis on kinnitatud statiivile. Katoodi ja anoodi vahel ei tohi olla omavahel kontakti, sest muidu tekib lühis.

Seisva vedelikuga elemendiga saab mõõta kütuseelemendi OCV väärtust, mis on teoreetiliselt passiivne meetod ehk see ei kuluta süsteemi materjale. Selle katsega saame teada erinevate anoodide ja elektrolüüdi koostisega kütuseelemendi toodetava maksimaalse pinge. Nii saame erinevaid Al-õhksüsteemi osi omavahel võrrelda ja teha järeldusi, milline on parim. Kütuseelementides, kus ei esine korrosiooni, on see tavaliselt esimene katse, mis tehakse nägemaks, kas süsteem on ajaliselt stabiilne. Al-õhkkütuseelemendi jaoks ei ole see tüüpiline katse, kuna OCV katsel on tavaliselt tugev korrosioon. Lisaks, sooritades OCV mõõtmisi, saab võrrelda inhibiitorite (nt tina) või anoodi töötlemise efektiivsusi. (Savolainen, 2017)

2.7.4. Membraaniga elementide kokkupanek ja testimine

Võileiva stiilis elemendi kokkupanekul asetatakse elektrootide vahele õhuke membraan (näiteks pabertaskurätik), mis imab endasse elektrolüüdi. Elektrootide paigal hoidmiseks pannakse mõlemale poole kolm magnetit. Neid peab ettevaatlikult asetama katoodile, kuna magnet võib kahjustada katoodi. Kui magnetid on katoodi, membraani ja anoodi ümber pandud, asetatakse kütuseelement Tic-Tac karbi sisse selleks, et hüdroksiidilahus, mis kohe algul ei imendu paberisse, saab seda teha aegamööda alt ülesse liikudes. Vajadusel lisatakse katse käigus elektrolüüti juurde membraani peale tilgutades või valades. Selles töös kasutati anoodina alumiiniumplaati, mille paksus on 0,5 või 1 mm. Anoodil ja katoodil on disainitud väljaulatuvad osad krokodill-klambrite mugavamaks asetamiseks (joonis 10a).



Joonis 10. Membraaniga elemendid: a) võileiva tüüpi Al-õhkkütuseelement pabermembraani ja hüdroksiidiga ja b) kaoliinsavi-KOH 1:1 hüdroksiidi lisamine pooltahke elektrolüüdiga elementi (autori fotod)

Katsetatud pooltahke elektrolüüdiga ja võileiva stiilis elemendi erinevus seisneb selles, et võileiva stiilis on lisaks pooltahkele ka tahke membraan. Pooltahket elektrolüüti kasutades tekivad probleemid selle lisamisel elementi, kuna elektrolüüt on liiga viskoosne. Seetõttu on keeruline tagada olukorda, kus kütuseelemendis pole gaasimulle. Siiski prooviti elementi täita õhumullivabalt ning selleks pidi elektrolüüti elementi süstides asetama algul süstla ots võimalikult põhja ja alles siis suruma elektrolüüt elementi (vt joonis 10b). Kui süstalt mitte asetada elemendi põhja, tekib kohe algul katoodi juurde suur õhumull, mis ei täitu piisavalt

kiiresti, kuna elektrolüüt voolab aeglaselt. Õhumulli tõttu ei saa osa katoodist kaasa aidata kütuseelemendis toimuvatele reaktsioonideks.

2.8. Metalli koguse määramine selle lahustamisel hüdroksiidi lahuses

Selleks, et saada teada täpne metalli kogus klaasi pinnal, tuleb mõõta gaasi teket metalli reageerimisel hüdroksiidiga. Vaja on lõigata 2,5 cm × 1 cm suurune tükk metallikihiga klaasi. Tuleb mõõta ja arvutada, mis on täpne metalli pindala ning asetada metalliga klaas 6 ml suuruse süstla sisse.

Katse tegemiseks tõmmatakse süstlasse hüdroksiidilahus. Enamasti vaadatakse iga poole minuti tagant kui palju vesinikku on reaktsiooni käigus tekkinud, ja kirjutatakse see vihikusse. Oluline on märkida, mis hetkel reaktsioon lõppes ehk see moment kui metall on ära reageerinud ning klaasist näeb läbi. Reaktsiooni käigus kogunevad gaasimullid aegamööda ülesse, hüdroksiidi lahuse kohale ja saab määrata tekkinud gaasi ruumala. Tänu nendele andmetele saab välja arvutada kui palju oli metalli klaasil ja milline oli kihi paksus ning seda on vaja, et saaks välja arvutada teoreetilise kütuseelemendi mahutavuse. Osades katsetes saab selle protseduuri ära jätta, kuna kuluva metalli massi saab ka arvutada, kaaludes anoodi enne ja pärast katset. Seda ei saa iga kord kasutada, kuna õhukeste kihtide korral on mass kaalumiseks liiga väike.

3. TULEMUSED

Esimeses mõõteseerias kasutati viite sama koostisega alumiiniumanoodi, mida siin töös nimetatakse Alx-iks. Lisaks originaalsele (40 °C) Alx-ile kuumutati osasid proove vastavalt 300, 400, 500 ja 600 °C juures. 40 °C alumiiniumkihi sadestamise temperatuur on lisakuumutamisetä.

Teises mõõteseerias lisati korrosiooni-inhibiitoreid nii lahustesse kui ka metallisulamitesse. Katsetes kasutati järgnevaid naatriumhüdroksiidis lahustatud inhibiitoreid: indiumiühendit Na_3InO_3 (edaspidi In) ja tinaühendit Na_2SnO_3 (edaspidi lihtsustatud Sn). Lisaks lisati alumiiniumsulamisse kolm erinevat metalli ja vaadeldi, kuidas see mõjutab tulemusi.

Kolmandas osas tehti katseid sama alumiiniumanoodi ja katoodiga, kuid varieerides elektrolüüdi koostist. Katseteks kasutati kahemolaarseid liitium-, naatrium- ja kaaliumhüdroksiidi lahuseid. Katsetes kasutati läbivooluelementi ja sadestatud õhukesekihilist alumiiniumelektroodi.

3.1 Arvutuste metoodika

Pinge ja voolutugevuse andmetest arvutati kütuseelemendi võimsus (6).

$$P = I \cdot U,$$

kus P on võimsus (mW/cm^2), I voolutugevus (mA/cm^2) ja U pinge (V) (6).

Katsete efektiivsuse arvutamiseks tühjendati Al-õhkkütuseelement konstantsel voolutugevusel ning samal ajal mõõdeti tekkinud pinget kogu alumiiniumkihi reageerimiseni. Seejärel integreeriti graafiku alune pindala ja saadi väärtus ühikuga $\text{V} \cdot \text{s}$, mis korrutati voolutugevusega ning saadi väärtus ühikuga $\text{W} \cdot \text{s}$, mis jagati 3,6-ga, et saada ühikuks mWh ehk teisendati võimsuse ühik vatt millivatiks ja samas arvutuses teisendati ajaühik sekund tunniks. Arvestades ka pindala saadi tulemuseks mWh/cm^2 , mis on reaalselt saadud elektrienergia anoodi pinnaühiku kohta (7).

$$E_{pr} = \frac{U \cdot t \cdot I}{S \cdot 3,6},$$

kus E_{pr} on praktiline energiatihedus pindalaühiku kohta (mWh/cm^2), U on pinge (V), t on aeg (s) ($U \cdot t$ annab graafiku aluse pindala ühikuga $\text{V} \cdot \text{s}$), I on voolutugevus (mA), S pindala (cm^2) ja arvus 3,6 on sees ühikute teisendus 1000 (mA/A) / 3600 (ajaühikute teisendus) (7).

Teoreetiline energiatihedus (8) arvutati lähtuvalt teoreetilisest Al-õhkkütuseelemendi pingest (2,73 V) arvestades, et iga alumiinium aatomi kohta tuleb 3 elektroni.

$$E_{th} = C_{th} \cdot U_{th},$$

kus E_{th} on teoreetiline energiatihedus (mWh/cm²), C_{th} on teoreetiline alumiiniumkihi mahutavus (mAh/cm²) ja U_{th} on teoreetiline Al-õhkkütuseelemendi pinge (2,73 V) (8).

Eraldi tehti alumiiniumkihi teoreetilise mahutavuse (9) arvutamiseks katse, kus alumiinium pandi hüdroksiidiga reageerima süstla sees. Samal ajal mõõdeti saadud vesiniku ruumala kasutades plastiksüstalt ning tulemus arvutati välja arvestades, et alumiiniumi aatomi kohta tuleb 3 elektroni ja vesiniku molekuli kohta tuleb 2 elektroni ning ühe vesiniku mooli ruumala on 24,5 l/mol. Saadud moolide arv korrutati Faraday konstandiga 96 485 (A · s)/mol.

$$C_{th} = \frac{V_{H_2}}{1000 \cdot V_m} \cdot \frac{F \cdot Z_{H_2} \cdot 1000}{3600 \cdot S},$$

milles C_{th} on alumiiniumkihi teoreetiline mahutavus (mAh/cm²), V_{H_2} on H₂ ruumala (cm³), esimene 1000 on ruumalaühiku teisendus (cm³/l) V_m on gaasi ruumala mooli kohta vastaval temperatuuril (24,5 l/mol), F on Faraday konstant (C/mol), Z_{H_2} elektroni arv ühe vesiniku molekuli kohta = 2, teine 1000 on ühiku teisenduse jaoks (mA/A) ja 3600 ajaühiku teisenduse jaoks (s/h) ning S on pindala (cm²) (9).

Järgmisena arvutati praktiline alumiiniumkihi mahutavus, valemi (10) abil.

$$C_{pr} = \frac{t \cdot I}{S / 3600},$$

kus C_{pr} on praktiline alumiiniumkihi mahutavus (mAh/cm²), t on kütuseelemendi tühjenemise aeg (s), I voolutugevus (mA) ja S pindala (cm²). 3600 on vajalik ajaühiku teisenduseks (s/h) (10).

Selleks, et arvutada kuloniline efektiivsus (11) on vaja praktiline alumiiniumkihi mahutavus jagada teoreetilise alumiiniumkihi mahutavusega, mida korrutatakse arvuga 100, et teha arv protsendiks.

$$CE = \frac{C_{pr} \cdot 100}{C_{th}},$$

kus CE on kuloniline efektiivsus (%), C_{pr} praktiline alumiiniumkihi mahutavus (mAh/cm²), C_{th} teoreetiline alumiiniumkihi mahutavus (mAh/cm²) (11).

Edasi saab arvutada energiaefektiivsuse (12):

$$EE = \frac{E_{pr} \cdot 100}{E_{th}},$$

kus EE on energiaefektiivsus (%) (12).

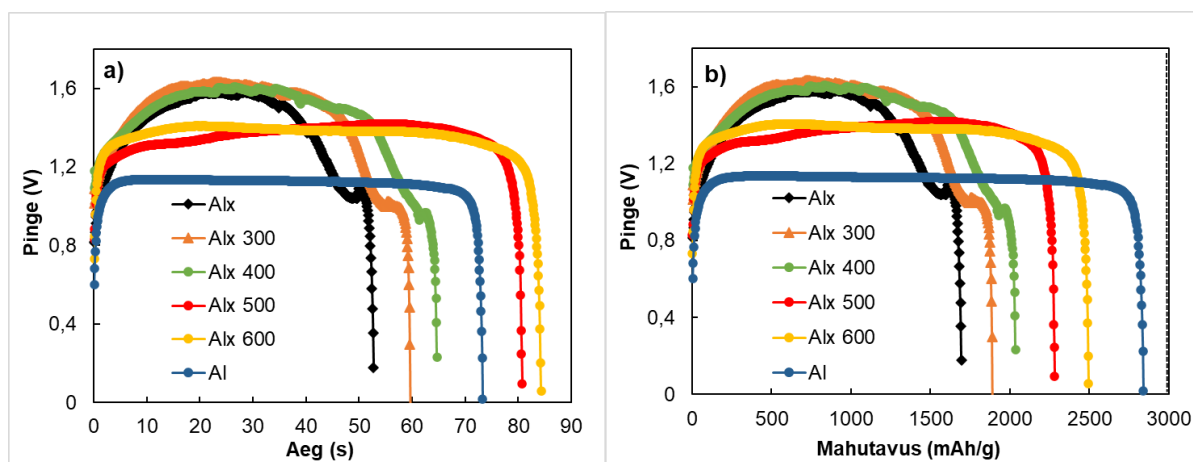
Lõpuks arvutatakse energiatihedus (13):

$$E_p = \frac{EE \cdot 8,1}{100},$$

kus E_p on praktiline energiatihedus alumiiniumi massi kohta ($\text{kWh/kg}_{\text{Al}}$) ja 8,1 on Al-õhksüsteemi teoreetiline energiatihedus ühikuga $\text{kWh/kg}_{\text{Al}}$ (Goel *et al.*, 2020) (13).

3.2. I katseseeria: Alx anoodi termilise töötlemise mõju ja kütuseelemendi võimsus Alx anoodidega

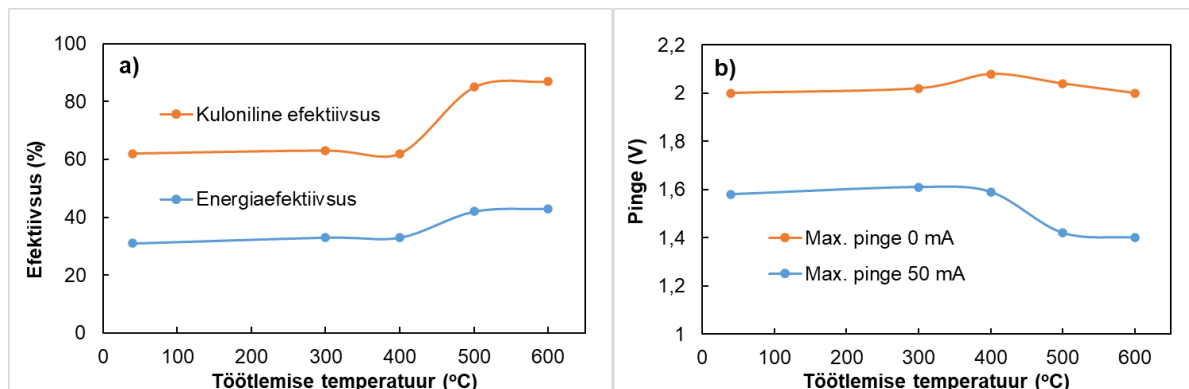
Alx-i erinevatel temperatuuridel töötlemise mõju on näha graafikul (vt joonis 11), kus Alx anoodidega kütuseelementidel olid pinged kõrgemad kui tavalise alumiiniumi korral. Graafikult on ka näha, et alumiinium andis kõige suurema kütuseelemendi mahutavuse, kuid madalaima konstantse pingega. Alx, mis olid töödeldud 500 ja 600 kraadi juures, andis keskmise süsteemi mahutavuse ja pingega. Alx ning 300 ja 400 kraadi juures töödeldud anoodid olid kõige madalama kütuseelemendi mahutavusega, kuid kõige kõrgema pingega. Kõige parem on anood, millel on suurim energiatihedus.



Joonis 11. Kütuseelement, kus kasutati erinevatel temperatuuridel töödeldud Alx anode ja tühjendamine toimub konstantsel voolutugevusel (50 mA/cm^2), a) pinge sõltuvus ajast ja b) sellest arvutatud mahutavused, punktiirjoon märgib teoreetilist mahutavust 2980 mAh/g (elektrolüüt $10\% \text{ NaOH} + 20 \text{ mM Sn}^{\text{IV}} + 1 \text{ mM In}^{\text{III}}$)

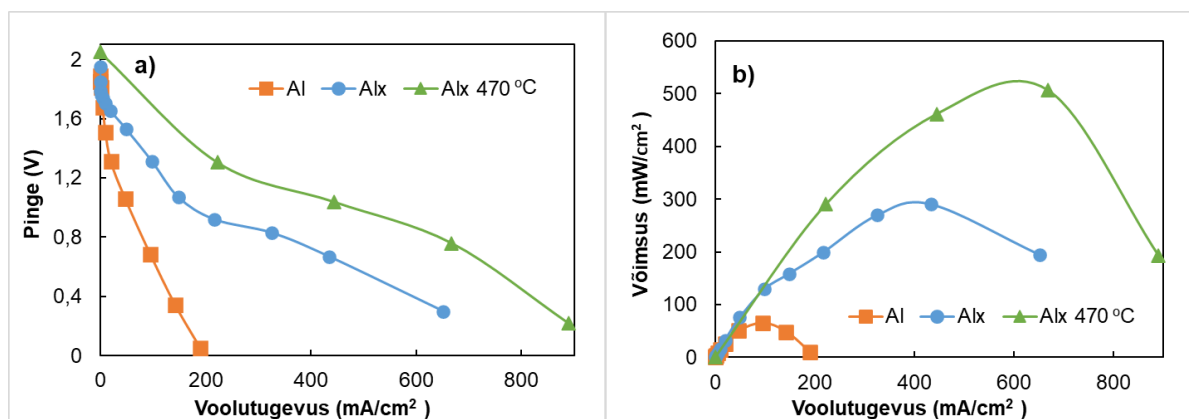
Elektrokeemia katsete mõõtetulemustest tehti graafik (vt joonis 12) erinevate temperatuuridega töödeldud Alx kihtidest koostatud Al-õhkkütuseelementide efektiivsuste kohta. Katsete tulemusena saadi teada, et 40, 300 ja 400 °C kuumutatud anoodide katsete tulemused on enam-vähem samasugused (lisa 1). Seega saame järeldada, et kuni 400 kraadini kuumutamine ei mõjutanud alumiiniumanoodi omadusi. On näha, et 500 kraadi juures töödeldud Alx-i korral muutus elemendi pinge madalamaks ja efektiivsus paremaks. Kuloniline efektiivsus kasvas $62,5 \pm 0,5\%$ -lt 85% -ni ning 600 °C juures töödeldud Alx näitas kulonilist efektiivsust 87% . Korrosioonivool on kuni 400 kraadini töödeldud anoodidega katsetes keskmiselt $42 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ ning 500–600 kraadini kuumutatud anoodidega on see $26,2 \pm 0,3 \text{ mA/cm}^2$. Seega Alx kuumutamisel väheneb korrosioonivool ja suureneb efektiivsus. Vaadates katsete tulemuste kokkulangevust, on need piisavalt täpselt sooritatud. Seega sobib 500–600

kraadi juures töödeldud Alx kõige efektiivsemalt 50 mA-ga tühjendatavasse kütuseelemendi ning ilmselt oleks töötlemata Alx-i efektiivsus parim 100–200 mA juures mõõdetuna, kuid selles uurimistöös seda ei uuritud.



Joonis 12. a) Kulonilise ja energiaefektiivsuse ning b) pinge sõltuvus Alx töötlemistemperatuurist, elektrolüüdiks oli 10% NaOH + 20 mM Sn^{IV} + 1 mM In^{III} ja mõõdetud voolutugevusel 50 mA/cm²

Võimsusgraafikud tehti ainult eeldatavalt kõige väiksema ja suurema võimsusega anoodide jaoks, kuna anode oli palju. Joonisel 13 toodud graafikul on esitatud nii pinge (vt joonis 13a) kui ka võimsuse (vt joonis 13b) sõltuvused voolutugevusest. Voolutugevuse kasvades langeb pinge peaaegu lineaarselt ja see tuleneb Ohmi seadusest. See tähendab, et kui kütuseelemendis on konstantne takistus ja voolutugevus tõuseb, siis pinge langeb.



Joonis 13. Pinge (a) ja võimsuse (b) sõltuvus voolutugevusest. Katsetes kasutati tavalist õhukest alumiiniumkihti (Al) ja spetsiaalset alumiiniumkihti Alx 470 °C, mõlemal juhul oli elektrolüüdiks 4 M KOH

Madalatel voolutugevustel (I) on pinged sarnasemad, kuid mida suuremaks voolutugevus tõuseb, seda suuremaks ka kahe uuritava alumiiniumi pinge vahe muutub. Samuti on võimsuste vahe väiksema voolutugevuse korral väiksem ning suurema voolutugevuse korral suurema erinevusega. Alx-iga tehtud katse korral sai rakendada voolutugevust kuni 650 mA ja maksimaalne võimsus oli 290 mW/cm². Kui Alx oli kuumutatud 470 kraadini, saavutati võimsus 507 mW/cm² toatemperatuuril 23 °C. See on suurim teadaolev metall-õhkkütuseelemendiga saavutatud maksimaalne võimsustihedus. Kirjanduse põhjal on seni saavutatud suurimad Al-õhksüsteemi maksimaalsed võimsustihedused 350–410 mW/cm²

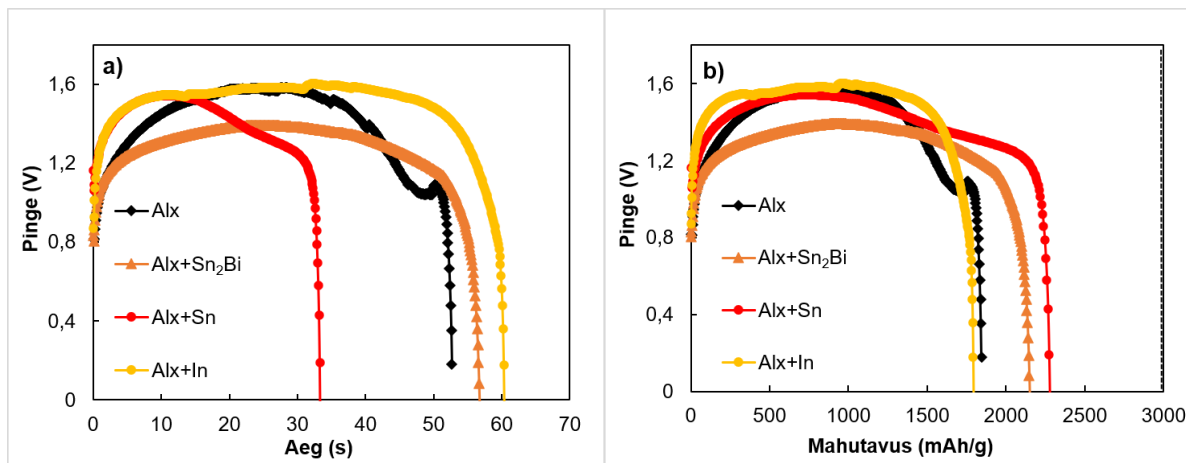
(anoodi pindala kohta) (Sen *et al.*, 1988). Tavalise alumiiniumkihiga saavutati maksimaalne võimsus 65 mW/cm^2 ning voolutihedusel 200 mA/cm^2 langes Al-õhkkütuseelemendi pinge nulli. Arvatavasti on suuremad võimsustihedused võimalikud, kuna lühikese katse jooksul ei jõua hüdroksiidi ioonid täielikult imbuda katoodi sisse ja seetõttu katood ei saavuta maksimaalset võimsust. Samuti peaks olema võimalik Alx ja Aly anoodidega suuremaid võimsustihedusi saavutada kõrgematel temperatuuridel, sest Al-õhksüsteemide optimaalne temperatuur on kirjanduse põhjal 60°C (Sen *et al.*, 1988).

Suuremate voolutugevuste korral pinged langevad nii katoodi kui ka anoodi tõttu. Suurema panuse pinge langusesse annab anood, kuna reaktsiooni kineetika on aeglane, sest anoodil toimuvad reaktsioonid vedeliku ja tahkise faasis, mis on olemuslikumalt aeglasemad kui katoodil gaasiga toimuvad reaktsioonid, kuna gaasiline aine liigub palju kiiremini kui vedelik. Teguri annab ka see, et katood on poorsuse tõttu kõrge eripinnaga (seega on katoodi reaalne pindala tingitud selle poorsusest ja materjalist palju suurem kui selle ligikaudne geomeetriline pindala), aga anood on katoodi suure poorsusega võrreldes suhteliselt sile (vt joonis 7).

Alx anoodiga on toatemperatuuril maksimaalne saavutatud võimsustihedus 8 korda kõrgem kui tavalisel alumiiniumkihil (Alx andis võimsuse 507 mW/cm^2 ja tavaline Al 65 mW/cm^2) ning tööpinge voolutugevusel 50 mA/cm^2 on samuti kõrgem maksimaalselt $0,47 \text{ V}$ võrra. Seega on Alx sobilik suurte võimsustega süsteemidele, aga selle kõrge korrosiooni tõttu tuleks vältida selle kasutust madalate võimsustega.

3.3. II katseseeria: inhibiitorite ja metallisulamitega tehtud katsed

Töös katsetati kõrge vesiniku ülepingege metallide (Sn, In, Bi) sulameid ja inhibiitoreid, et vähendada alumiiniumanoodi korrosiooni. Graafikult 14 saab järeldada, et kasutades inhibiitorit In on võimalik saavutada kõige kõrgem pinge ning kütuseelemendi mahutavus. Töötlemata Alx kipub katse lõppedes lahti rebenema, kuna katsed on väga intensiivsed ja see vähendab kütuseelemendi kasutegurit märgatavalt.



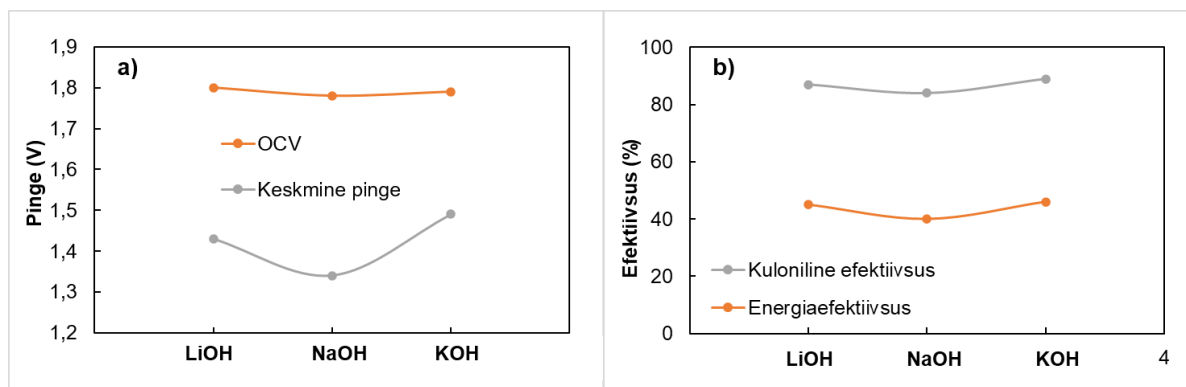
Joonis 14. Kütuseelemendi, kus on metallilisandiga Alx anoodid, tühjentamine konstantsel voolutugevusel (50 mA/cm²). a) Pinge vs. aeg graafik ja b) sellest arvutatud mahutavused (elektrolüüt 10% NaOH + 20 mM Sn^{IV} + 1 mM In^{III})

Al-õhkkütuseelement Alx + Sn anoodiga andis kõige kõrgema efektiivsuse (37%), kuid Alx + In ja Alx + Sn₂Bi anoodide korral saadi ka väga sarnased tulemused (33%). Võrreldes ilma inhibiitoriteta Alx anoodiga saadi natukene madalam tulemus (31%), seega inhibiitorid tõstavad kütuseelemendi efektiivsust ainult natuke. Siiski peab nentima, et 50 mA oli nende katsete jaoks liiga madal voolutugevus ning voolutihedusel 100–200 mA/cm² võiks oodata kõrgemaid kasutegureid.

Võrreldes tina ja indiumi lisamisega alumiiniumanoodile andis tina + vismut lisand kõige madalama korrosioonivoolu väärtuse (Al + Sn₂Bi 32 mA/cm²) ning see andis ka kõige madalama pinge (vt joonis 14). Alumiiniumisulam tina või indiumiga andis küllaltki sarnased korrosiooni voolutugevuse väärtused (Al + Sn 60 mA/cm² ja Al + In 61 mA/cm²). Kokkuvõttes nende inhibiitorite lisamine Alx anoodi suurendab kütuseelemendi mahutavust, kuid inhibiitorite lisamist ja nende efekti peaks tulevastes töodes täpsemalt uurima, varieerides anoodide valmistamise tingimusi ja lisandmetallide kontsentratsioone.

3.4. III katseseeria: vedela ja pooltahke elektrolüüdi koostise mõju

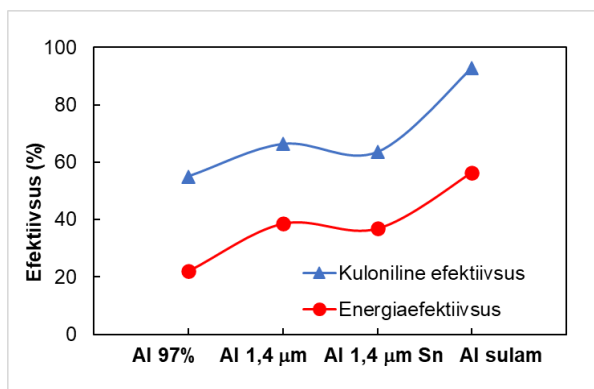
Vedela ja pooltahke elektrolüüdi koostiste mõjude katsete tulemustena selgus, et KOH ja LiOH lahused annavad sarnastel tingimustel kõrgemat pinget ja energiaefektiivsust kui NaOH (joonis 15). KOH-i kõrge ioonjuhtivuse tõttu võib sellega saavutada ka kõrgema voolutugevuse. Kirjanduses on märgitud, et LiOH elektrolüüdiga olid voolutugevused märgatavalt väiksemad kui KOH elektrolüüdis ja ka käesolevas töös on tulemused vastavad. (Li *et al.*, 2023)



Joonis 15. a) OCV ja keskmine pinge voolutugevusel ~12 mA ning b) efektiivsuse sõltuvus elektrolüüdi koostisest 2 M elektrolüüdi ja puhta alumiiniumanoodiga katsetes

2 M KOH elektrolüüdiga tehti ka võrdluskatseid Aly ja Al anoodidega, kus saadi mõlemal juhul efektiivsuseks 48%, kuid Aly korral oli voolutugevus samal ajal 2 korda kõrgem (Aly korral 24 mA/cm² ja Al-il 10 mA/cm²). Kuna katse käigus koguti ka vesinikku, mis hiljem süstiti vesinik-õhkkütuseelemendi, siis selle lisaenergia abil on Al-õhkkütuseelemendi koguefektiivsus 50% ja sellest saab arvutada energiatiheduse 4,0 kWh/kg_{Al}. Kaaliumhüdroksiidiga saadud kõrgeim efektiivsus on ka kirjandusega kooskõlas (Li *et al.*, 2023). Käesolevas töös tehtud katsed õhukesekihiliste anoodidega tõestasid, et sama uurimisgrupi varasemas töös (Pärt, Teder, 2023), nagu autorid ka kirjutasid, oli ilmselt nende suurim saadud kuloniline efektiivsus mitte 100%, vaid 73–95%, mis tähendab, et energia kasutegur oli 39–50%.

Lisaks katsetati kolmandas osas ka pooltahke kaoliini elektrolüüdiga erinevaid alumiiniumanode, nagu 97% puhtusega, klaasile sadestatud 1,4 µm paksuse alumiiniumkihiga ja 1,4 µm paksune alumiinium tina inhibiitoriga (vt joonis 16). Töös katsetatud kaoliiniga kütuseelementidest saadi Al 1,4 µm anoodiga kõrgeim efektiivsus 38,5%, seega efektiivsus ei olnud nii kõrge kui teiste autorite töös saadud tulemus, mis on ka võrdluseks joonisele lisatud (Lv *et al.*, 2023). Selle põhjusteks võib olla erineva kaoliini kasutus (nt savi osakese suurus vms). Siiski suurima efektiivsuse, 38,5%, andis Al 1,4 µm puhtusega 99,999%, mis näitab, et 97% puhtusega alumiiniumit ei ole nii kasulik kasutada kütuseelementides. Selle põhjuseks võib olla asjaolu, et muud ühendid, nagu raud, segavad süsteemis toimuvaid reaktsioone. Korrosioonikatse kaoliinsavi-KOH 1:1 seguga annab väärtuseks ligikaudu 6,2 mA/cm², mis näitab, et pooltahke kaoliinsavi elektrolüüdiga on alumiiniumi korrosioon peaaegu sama, mis 2 M KOH puhul, kuid natuke madalam kui 4 M KOH korral. Seega on väike vahe 2 M KOH ja kaoliinsavi kasutamisel, kuid vedelat elektrolüüti on kütuseelementi kergem süstida, mis hõlbustab selle käsitlemist.



Joonis 16. Pooltahke kaoliini elektrolüüdi mõju Al-õhkkütuseelemendi energia- ja kulonilisele efektiivsusele. Al sulam teiste autorite tööst on lisatud graafikule võrdluseks (Lv *et al.*, 2023)

Valmistatud kaoliinimass (joonis 17) on viskoosne vedelik ehk aeglaselt voolav siirupine ollus. Aja jooksul elektrolüüt hakkab kihistuma ehk peale tekib vedelik ning alla jääb tahkem pasta. Katse käigus jäävad gaasimullid pasta sisse kinni ning seetõttu jääb elektroodi keskel olev alumiinium osaliselt reageerimata. Samuti tundub, et pasta kuivab katse käigus kiirelt, kuna pärast katset on pastat elektroodilt raske maha pesta. Alumiiniumplaadiga (97% Al) tehtud katse ajal langes pinge üks hetk kiirelt ning see võis juhtuda gaasimulli kinni jäämise ja pasta kuivamise tõttu. Pastal on puudusi võrreldes vedela elektrolüüdiga, mistõttu on selle komertsiaalne rakendus kaheldav.

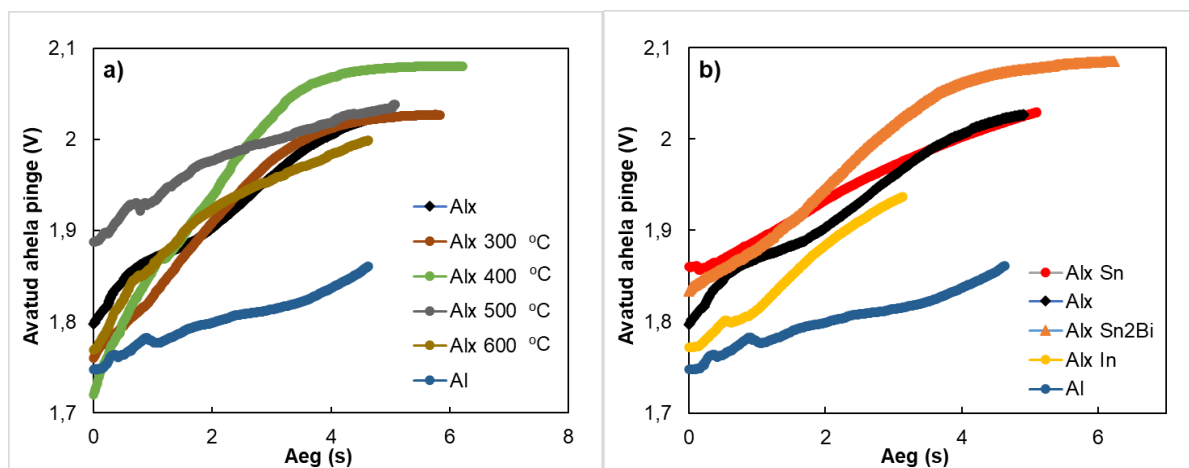


Joonis 17. Kaoliinsavi-KOH 1:1 segu pärast umbes nädalast mitte liigutamist (autori foto)

Kaoliinsavi elektrolüüdina kasutamise puudusteks on viskoosses massis vesinikumullide aeglane pinnale kerkimine, mille tõttu jäävad gaasimullid kinni ja anoodi pinnale sattudes ei toimu vastavas kohas enam reaktsiooni ehk on tulemuseks madal efektiivsus. Lisaks sellise pooltahke elektrolüüdi pikaaegse hoiustamise tagajärjel elektrolüüt kihistub ning selle tõttu peaks iga kord massi põhjalikult segama enne kasutust. Paksema kaoliinsavist massi kütuseelemendi süstimine on raskendatud ja seetõttu oleks seda praktiliselt keeruline kasutada.

3.5. IV katseseeria: avatud ahela pinge mõõtmised

Katse alguses (vt joonis 18) mõõdeti OCV väärtust, kuni alumiiniumilt oksiidikiht lahustus ja oli näha Autolabi graafikul, et pinge muutus stabiilseks, mis toimus tavaliselt 1,9 voldist suuremal pingel ja viie sekundi jooksul. Peale seda lülitati manuaalselt programmis järgmise voolutugevuse mõõtmisele, sellepärast on graafikutel OCV mõõtmise ajalised kestvused erinevad. Joonisel 18a on näha, et Alx anoodid annavad kõrgema pinge kui tavalisest alumiiniumist anoodid. Joonisel 18b on näha, et samuti annab sulamite, kus üheks komponendiks on kõrge vesiniku ülepingege metall (Sn, In või Bi), kasutamine kõrgema pinge. Alx-i töötlus kõrgel temperatuuril mõjutab OCV väärtust vähe.



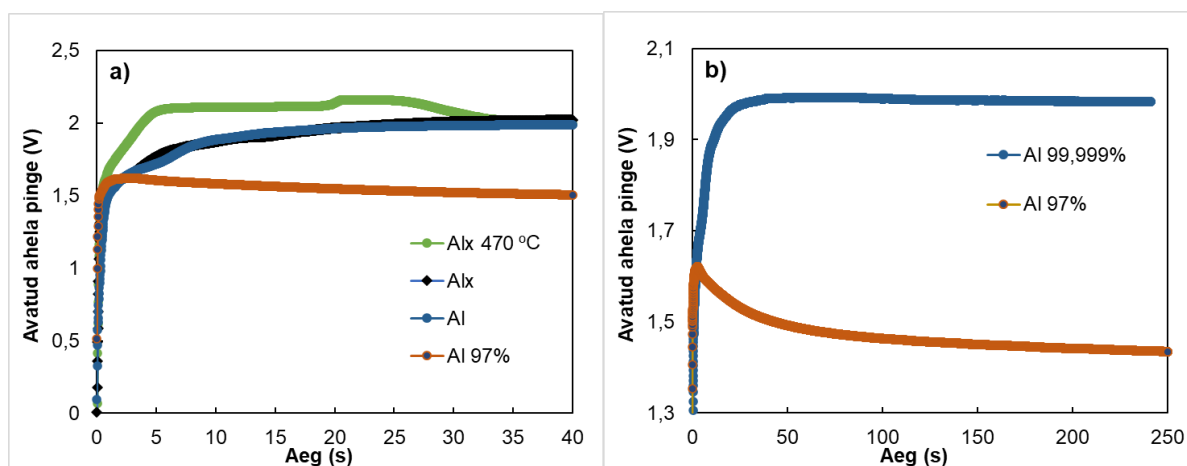
Joonis 18. OCV väärtuse võrdlus a) erinevatel temperatuuridel töödeldud Alx anoodide korral ja b) kasutades Alx sulameid erinevate metallidega (katsed on tehtud läbivooluelemendiga ning katood oli katsete alguses kuiv)

Joonisel 18 on Alx-iga saadud pinged värske katoodiga keskmiselt kuni 2,03 V, kuid esimese kuue sekundi jooksul andis Alx kasutatud märja katoodiga ainult kuni 1,8 V (joonis 19). Seega mõjutab katoodi olukord kütuseelemendi pinget ligikaudu 0,23 V. Märja katoodiga katses andis Alx 40. sekundil 2,02 V, mis on peaaegu sama palju kui värske katoodiga sai kuue sekundi jooksul (joonis 18). Ilmselt oleks ka värske katoodiga tehtud katse pinge tõusnud kui seda oleks mõõdetud kauem. Loodetavasti on tulevikus võimalik välja arendada selline katood, mis annab välja pidevalt kõrgemat pinget.

Joonisel 19a on näha, et Alx 470 °C on saavutanud kõige kõrgema OCP (2,16 V), mis ületab ka teadaolevas kirjanduses märgitud tulemusi. Kirjanduses on seni kõige kõrgem saadud Al-õhksüsteemi pinge 2,1 V (Wen *et al.*, 2020). Siiski ei ole soovitatav Al-õhksüsteemi hoida pikalt avatud ahela pingel, kuna sel ajal toimub tugev korrosioon.

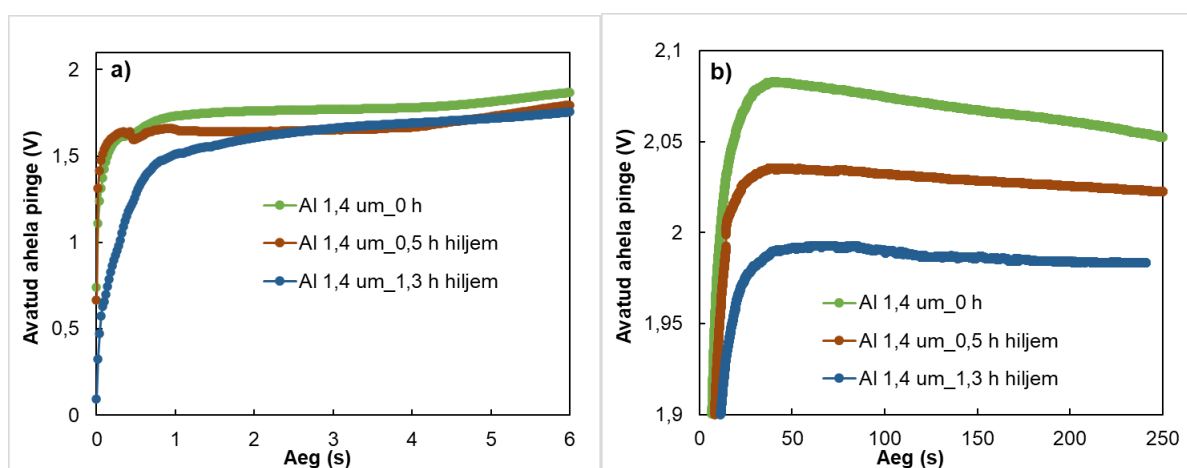
Joonisel 19b on näha, et tehnilise puhtusega alumiiniumiga (Al 97%) tehtud katses tõuseb pinge korra 1,62 V juurde, kuid seejärel langeb 1,45 V. Selline nähtus on tingitud raua sisaldusest, mis ei lahustu elektrolüüdis ja koguneb anoodi pinnale. Lisaks tõstab raua lisand vesiniku eraldumise kiirust, sest anoodi pinnale tekivad justkui väikesed Al-Fe

galvaanielemendid ja see vähendab kütuseelemendi efektiivsust. Seetõttu pole madala puhtusega alumiinium kõige parem anoodimaterjal (Arun Kumar et al., 2021).



Joonis 19. OCV võrdlus a) erinevate alumiiniumanoodidega 40 sekundi ja b) 250 sekundi jooksul. Katsed on tehtud seisva elektrolüüdiga membraanita elemendis ning katood oli iga katse alguses korduvalt kasutatud ja märg.

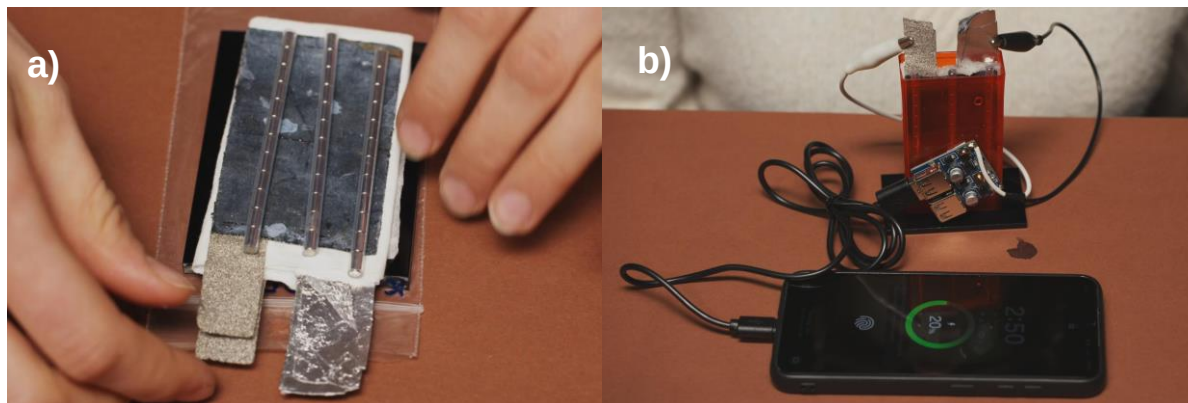
Järgnev katseseeria joonisel 20 on tehtud seisva elektrolüüdiga membraanita elemendis, kuid elektrolüüti pole katsete mõõtmise ajal vahetatud. Katses tehti palju erinevaid katseid erinevate alumiiniumanoodidega ning aluminaadi kontsentratsioon lahuses pidevalt suurenes. Seetõttu on joonisel 20 näha, et puhta alumiiniumanoodiga 0,5 h ja 1,3 h hiljem tehtud katsed annavad madalamat OCV väärtust. Joonisel 20b on näha, et esimese katse kõrgeim pinge oli 2,08 V, kuid 1,3 tundi hiljem sooritatud katse andis ainult 1,993 V. Seega langeb pinge 1,3 tunni jooksul 0,087 voldi võrra. Pinge langus produkti lisamisel on kooskõlas Nernsti võrrandiga (Olli, Romann, 2022).



Joonis 20. Avatud ahela pinge muutus esimese a) kuue sekundi ning b) 250 sekundi jooksul. Kokkuvõttes näitavad avatud ahela pinge mõõtmised, et Alx anoodid on parimad ja avatud ahela pinge mõõtmine võimaldab praktiliselt parimat anoodi selekteerida, kuid optimaalsel vooltugevusel on pinge siiski madalam produktide kogunemise tõttu nii anoodi pinnale kui ka lahusesse.

3.6. V katseseeria: kas kanavapi ümber olevast fooliumist saab elektrit, koostades Al-õhkkütuseelemendi?

Uurimistöö käigus loodi ka video pealkirjaga „Ära viska energiat ära“ (lisa 2) näitamaks, et kanavapi fooliumi abil saab luua alumiinium-õhksüsteemi (vt joonis 21), seetõttu ei tasu toidufooliumit ja muid alumiinium jääke ära visata, vaid pigem kasutada seda energia taastootmiseks.



Joonis 21. a) Videos kokkupandud võileivastiilis element ja b) telefoni laadimine (autori fotod)

Peale kanavapi söömist kaaluti selle ümber olev alumiiniumfoolium ära. Järgmiseks pressiti taignarulliga foolium ristkülikukujuliseks anoodiks, mis koos katoodi ja pabersalvrätikust membraaniga pandi magnetitega kokku võileiva tüüpi elemendiks (joonis 21a). Elektrolüüdiks oli nii-öelda „Toruhiir“ (videos ei tahetud mainida firmade kaubamärke, seega muudeti nime), mis koosneb naatriumhüdroksiidi vesilahusest. Fooliumi massist arvutati välja energia kogus, mis süsteem suudab toota. Mitme katse keskmine on 9717 mWh (vt tabel 1), millega saaks täis laadida väiksema telefoni, näiteks Apple SE 2020 aku mahutavusega 6956 mWh, kuid osaliselt täis laadida ka suurema akuga telefoni, nagu videos kasutatav telefon Samsung S23, mille aku mahutavus on 14005 mWh. Videos näidati, et telefoni saab ka päriselt laadida (joonis 21b) ning sama süsteemiga põles LED-lamp kuus tundi. Lamp oleks kauem edasi põlenud, kuid süsteemis olev elektrolüüt sai otsa, kuna seda ei lisatud protsessi käigus juurde. Enamus anoodist jäi ka alles, mis näitab, et süsteemi oleks saanud kauem kasutada. Loodud videol oli siiski pigem populariseeriv kui teaduslik eesmärk, kuna videoga osaleti Rakett 69 teadusteatri videokonkursil, milles saadi teine koht.

Tabel 1. Kanavapi alumiiniumfooliumiga loodud Al-õhksüsteemi energia arvutused.

Alumiiniumfooliumi mass (g)	Efektivsus (%) *	Elektrilaeng (A · s)	Energia (mWh)
3,82	32	40952,7	9938
3,65	32	39130,2	9496

* võetud artiklist (Olli, Romann 2022), kuna tingimused ja koostisosad on sarnased

KOKKUVÕTE

Al-õhkkütuseelementide uurimine on oluline, kuna maailmas otsitakse uusi energialahendusi, mis oleksid keskkonnasõbralikud ja jätkusuutlikud. Al-õhkkütuseelement pakub paljulubavat alternatiivi, kuna selle teoreetiline energiatihedus ületab oluliselt toodetavate akude, patareide ja kütuseelementide energiatihedust. Lisaks on alumiiniumi tootmine elektrolüüsi teel võimalik ilma süsihappegaasi kui kasvuhoonegaasi atmosfääri eraldumiseta. Ka Al-õhkkütuseelemendi enda kasutamine toimub ilma CO₂ eraldumiseta, pigem seda seotakse õhust, kuna hüdroksiid reageerib sellega. Al-õhkkütuseelemente uuritakse, kuna varem pole saavutatud piisavalt suuri võimsusi laiemaks kommertsiaalseks kasutuseks, kuid käesolevas töös saavutatud kõrge võimsus näitab, et Al-õhksüsteemid võiksid olla tulevikus kasutusel igapäevastes seadmetes, nagu meditsiiniseadmetes, kus saaks kasutada väiksemaid ühekordseid alumiinium-õhksüsteeme, ning ka suuremates seadmetes nagu autod, õhusõidukid või droonid.

Käesoleva uurimistöö eesmärk oli saavutada suuremaid kasutegureid ja võimsusi kui puhas alumiiniumanood on varem andnud, katsetades selleks läbivooluelemendis uusi õhukesekihilisi anode (Alx ja Aly), lisades neile inhibiitoreid (nt Sn, In) või töödeldes neid erinevatel temperatuuridel (40–600 °C). Lisaks varieeriti elektrolüütide koostist, lisades inhibiitoreid ja muutes lahuse kontsentratsiooni.

Katsete käigus leiti, et uudne termotöödeldud Alx anood andis toatemperatuuril 8 korda kõrgema võimsustiheduse kui tavaline alumiinium. Täpsemalt, Alx andis võimsuse 507 mW/cm² ja tavaline Al 65 mW/cm², millest esimene on kõrgeim kirjanduses mainitud metall-õhksüsteemi maksimaalne võimsustihedus. Samuti selgus, et Alx anoodid andsid kõrgema OCV ja ka tööpingeid, saavutatud OCV 2,16 V on kõrgeim Al-õhksüsteemi pinge, mida on teaduskirjanduses mainitud. Ehkki optilise mikroskoobiga tehtud pilt Alx anoodi pinnast näitab suuremat karedust, on täpsemad põhjused, miks Alx anood annab kõrgemat pinget ja võimsust, avaldamisel eraldi teadusartiklina.

Nii Al kui ka Aly anoodidega saavutati ülikõrge energiatihedus 4,0 kWh/kg_{Al}, kuid sealjuures oli Aly-ga kütuseelemendi võimsus 2 korda suurem. Elektrolüütide uuringust selgus, et LiOH ja KOH annavad kõrgemat efektiivsust ja pinget kui NaOH. Katsetati ka pooltahket kaoliinsavi-KOH 1:1 segu elektrolüüdi ja membraanina, kuid leiti, et kaoliinsavi tulemused ei ole kooskõlas teiste autorite poolt avaldatud töö tulemustega ning alumiiniumi korrosioon oli sarnane tavalise 2 M KOH lahusega tehtud katses. Võib-olla kasutati vastavas artiklis erilist savi, mida ei täpsustatud. Lisaks leiti, et tina lisamine anoodi sulamisse annab kõrgema kasuteguri kui tina+vismuti- ja indiumi-põhised inhibiitorid. Seega on Alx ja Aly anode kasutades suur potentsiaal luua palju võimsamaid Al-õhkkütuseelemente kui praeguseks on teada.

Ettepanekuid alumiiniumanoodide edasisteks uuringuteks:

- Alx ja Aly anoodide edasi uurimine kõrgematel temperatuuridel, kus on ilmselt võimalik saavutada veel suuremaid võimsustihedusi;
- uurida tina lisamist tavalisele alumiiniumanoodile ning kuidas see mõjutab kütuseelemendi efektiivsust.

ABSTRACT

This research paper has been written on the topic of “Optimizing the power and energy density of aluminium-air fuel cells by varying the composition of the anode and semi-solid or liquid electrolytes” by Laura-Maria Liiv. The paper was written in Estonian. Aluminium-air batteries are becoming an important field of study due to their high theoretical energy density, low environmental impact and potential to be used commercially. In this paper, for the first time, a novel type of anodes, Al_x and Al_y, which were modified by thermal treatment at various temperatures (40 °C – 600 °C), were tested and studied using various inhibitors and electrolytes.

As a result of the tests, it was found that at room temperature the heat-treated Al_x anode provided 8 times higher power density than ordinary aluminium sheet (Al_x provided 507 mW/cm² and regular Al 65 mW/cm²). The achieved result is the highest power density of a metal-air system, previous best result in the literature was 410 mW/cm². Also, the Al_x anodes provided higher operating voltages as the achieved 2.16 V is the highest open-circuit voltage of an Al-air battery or a fuel cell mentioned in the scientific literature. Possibly, experimenting with higher temperatures could result in even higher power densities.

Keywords: aluminum-air battery, thin film, anode optimization, electrolytes, energy efficiency, power density

KASUTATUD ALLIKAD

Acharjee, Animesh, Bidyut Saha 2024. Organic electrolytes in electrochemical supercapacitors: Applications and developments. *Journal of Molecular Liquids*, 400. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124487> (23.03.2025).

Aluminum Air Battery: How Do They Work? (Plus DIY) 2024. Electrical4U. Kättesaadav: https://www.electrical4u.com/aluminum-air-battery/?utm_content=cmp-true (19.11.2024).

Aluminum Air Battery Uninterruptible Power Supply for Camping 2025. Focus Technology Co. Kättesaadav: <https://trumonyltd.en.made-in-china.com/product/wqbELTDMHYiP/China-Aluminum-Air-Battery-Uninterruptible-Power-Supply-for-Camping.html> (31.03.2025).

Amirante *et al.* = Amirante, Riccardo, Egidio Cassone, Elia Distaso, Paolo Tamburrano 2017. Overview on recent developments in energy storage: Mechanical, electrochemical and hydrogen technologies. *Energy Conversion and Management*, 132, lk 372–387. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.046> (23.03.2025).

Arunkumar *et al.* = Arunkumar, P. S., Thandavarayan Maiyalagan, Soorathep Kheawhom, Shun Mao, Zhongqing Jiang 2021. Effect of carbon material additives on hydrogen evolution at rechargeable alkaline iron battery electrodes. *Material Science for Energy Technologies*, 4, lk 236–241. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.06.007> Vaadatud 20.08.2026

Asthana, Nidhi, Kaushik Pal 2020. Polymerized hybrid nanocomposite implementations of energy conversion cells device. Nanofabrication for Smart Nanosensor Applications. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820702-4.00015-5> (23.03.2025).

Barooah, Sumantra Bibhuti 2023. Aluminium-air tech set to enter Lithium-ion- dominated Indian EV market. Auto Economic Times. Kättesaadav: <https://auto.economictimes.indiatimes.com/news/industry/aluminium-air-tech-set-to-enter-lithium-ion-dominated-indian-ev-market/98728326> (28.12.2024).

Battery Cyclability 2025 – Umbrex. Kättesaadav: <https://umbrex.com/resources/energy-industry-glossary/energy-storage-glossary/battery-cyclability/> (15.02.2025).

Bhattacharya, Ayushman, Selvaraj Ambika 2021. Photocatalytic conversion of CO₂ into beneficial fuels and chemicals – a new horizon in atmospheric CO₂ mitigation. *Process Safety and Environmental Protection*, 156, lk 256–287. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.10.003> (19.01.2025).

Chan *et al.* = Chen, Siyi, Yulian Chen, Xiaojiang Mu, Pengfei Wang, Lei Miao, Sakae Tanemura, Huanfu Cai 2023. Strategies for enhancing ionic conductivity and energy density of gel polymer electrolytes for next-generation flexible energy storage devices. *Sustainable*

Materials and Technologies. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00635> (28.03.2025).

Chen *et al.* = Chen, Leanne D., Jens K. Nørskov, Alan C. Luntz 2014. Al-Air Batteries: Fundamental Thermodynamic Limitations from First-Principles Theory. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(1), lk 175–179. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1021/jz502422v> (28.03.2025).

Chen, Lizhuang, Xueying Li 2020. Sodium battery nanomaterials. Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814558-6.00004-6> (28.03.2025).

Clough, Matthew 2017. Organic electrolyte solutions as versatile media for the dissolution and regeneration of cellulose. *Green Chemistry*, 20, lk 4754–4768. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1039/C7GC01776F> (29.03.2025).

Conference on Science and Technology Innovation 2021, 233. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202123301005> (23.03.2025).

Di Gianfrancesco, Augusto 2016. Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations. Ühendkuningriigid: Woodhead Publishing. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00008-7> (23.03.2025).

Dilshad, Khaleel, Mohammad Hussain Kasim Rabinal 2023. Design of a setup for electrochemical measurements of aqueous Zn-air battery. *Bulletin of Materials Science*, 46. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1007/s12034-023-02931-5> (28.03.2025).

Doche *et al.* = Doche, Marie Laure, Frédéric Novel-Cattin, Robert Durand, Jean Jacques Rameau 1997. Characterization of different grades of aluminum anodes for aluminum/air batteries. *Journal of Power Sources*, 65, lk 197–205. Kättesaadav: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02473-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02473-7) (23.03.2025).

Gaele *et al.* = Gaele, Maria Felicia, Di Palma Tonia Mariarosaria 2022. Polymer Electrolytes for Al-Air Batteries: Current State and Future Perspectives. *Energy & Fuels*. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02453> (28.03.2025).

Gaele *et al.* = Gaele, Maria Felicia, Pasquale Gargiulo, Di Palma Tonia Mariarosaria 2024. Aluminum-air batteries with acidic bio-polymer gel electrolytes and wood-derived metal-free cathodes. – *Journal of Power Sources*, 626. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235784> (28.03.2025).

Giurlani *et al.* = Giurlani, Walter, Luca Sergi, Eugenio Crestini, Nicola Calisi, Federico Poli, Francesca Soavi, Massimo Innocenti 2020. Electrochemical stability of steel, Ti, and Cu current collectors in water-in-salt electrolyte for green batteries and supercapacitors. *Journal*

of *Solid State Electrochemistry*, 26, lk 85–95. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04853-2> (28.03.2025).

Goel *et al.* = Goel, Pratham, Devansh Dobhal, Ramesh Sharma 2020. Aluminum–air batteries: A viability review. *Journal of Energy Storage*, 28, lk 101287. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101287> (19.11.2024).

Gómez-Marín *et al.* = Gómez-Marín, Ana María, Juan Miguel Feliu 2018. Oxygen Reduction on Platinum Single Crystal Electrodes. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13333-5> (28.03.2025).

Gowri *et al.* = Gowri, Somasundaram, Thiruppathi Raja Umasankareswari, Joseph Rathish Rajendran, Sivakumar Santhana Prabha, Susai Rajendran, Abdulhameed Al-Hashem, Gurmeet Singh, Chandrabhan Verma 2023. Atomic force microscopy technique for corrosion measurement. *Electrochemical and Analytical Techniques for Sustainable Corrosion Monitoring*. Kättesaadav: 0.1016/b978-0-443-15783-7.00001-3 (23.03.2025).

Harting *et al.* = Harting, Katrin, Ulrich Kunz, Thomas Turek 2011. Zinc-air Batteries: Prospects and Challenges for Future Improvement. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 226(2), lk 151–166. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1524/zpch.2012.0152> (23.03.2025).

Hausbrand, René, Wolfram Jaegermann 2018. Reaction Layer Formation and Charge Transfer at Li-Ion Cathode – Electrolyte Interfaces: Concepts and Results Obtained by a Surface Science Approach. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, lk 232–245. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.14195-2> (28.03.2025).

Hayyan *et al.* = Hayyan, Maan, Farouq Sabri Mjalli, Mohd Ali Hashim, Inas Alnashef, Xue Mei Tan 2012. Investigating the electrochemical windows of ionic liquids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1). Lk 106–112. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.011> (28.03.2025).

Fitzgerald, Richard 2018. Improving the potential of aluminum–air batteries. *Physics Today*. Kättesaadav: <https://pubs.aip.org/physicstoday/online/4649/Improving-the-potential-of-aluminum-air-batteries> (26.12.2024).

Huang *et al.* = Huang, Danya, Fuyong Cao, Tao Ying, Dajiang Zheng, Guang-Ling Song 2022. High-energy-capacity metal-air battery based on a magnetron-sputtered Mg–Al anode. *Journal of Power Sources*, 520, lk 230874. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230874> (19.03.2025).

Ilyukhina *et al.* = Ilyukhina, Anastasia, Andrey Zhuk, Boris Kleymenov, Alexey Ilyukhin 2016. The Influence of Temperature and Composition on the Operation of Al Anodes for Aluminum-

Air Batteries. *Fuel Cells*, 16(3), lk 384–394. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1002/fuce.201500032> (28.03.2025).

Jiang *et al.* = Jiang, Lixue, Xiaoxuan Luo, Da-Wei Wang 2022. A review on system and materials for aqueous flexible metal–air batteries. *Carbon Energy*. Kättesaadav: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cey2.284> (25.12.2024).

Johnson, J. Mariya 2022. Difference between Battery and Fuel Cells. – YoCharge. Kättesaadav: <https://yocharge.com/blog/difference-between-battery-and-fuel-cells/> (18.02.2026).

Kasuk, Kristjan Caius 2022. Alumiiniumi elektrosadestamise võimalikkus vesi-sool elektrolüüdist ja ioonsetest vedelikest. Uurimistöö. Nõo Gümnaasium.

Khan *et al.* = Khan, Farhan M.Nizam Uddin, Mohammad Golam Rasul, Abu Shadat Muhammad Sayem, Nirmal Mandal 2023. Maximizing energy density of lithium-ion batteries for electric vehicles: A critical review. Kättesaadav: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484723012118> (19.11.2024).

Kumar, Jothi Vinoth 2023. Thermal Stability Science Behind Heat Resistance. Bannari Amman Institute of Tehnology. Kättesaadav: <https://www.bitsathy.ac.in/thermal-stability-science-behind-heat-resistance/> (11.01.2025).

Li *et al.* = Li, Tao, Meng Huang, Xue Bai, Yan-Xiang Wang 2023. Metal–air batteries: A review on current status and future applications. *Progress in Natural Science: Materials International*, 33, lk 151–171. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2023.05.007> (13.03.2025).

Lin *et al.* = Lin, Meng-Chang, Ming Gong, Bingan Lu, Yingpeng Wu, Di-Yan Wang, Mingyun Guan, Michael Angell, Changxin Chen, Jiang Yang, Bing-Joe Hwang, Hongjie Dai 2015. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature*, nr 520, 324–328. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1038/nature14340> (13.03.2025).

Lin, Chengyi 2024. The Chinese EV Company That Made Battery Swapping Work. – *Knowledge*. Kättesaadav: <https://knowledge.insead.edu/strategy/chinese-ev-company-made-battery-swapping-work> (14.03.2025).

Liu, K. *et al.* = Liu, Kun, Zhiguang Peng, Haiyan Wang, Yurong Ren, Depei Liu, Jingsha Li, Yougen Tang and Ning Zhang 2017. Fe₃C@Fe/N Doped Graphene-Like Carbon Sheets as a Highly Efficient Catalyst in Al-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, . Kättesaadav: <https://doi.org/10.1149/2.0171706jes> (23.03.2025).

Liu, Q. *et al.* = Liu, Qianfen, Zhefei Pan, Erdong Wang, Liang An, Gongquan Sun 2020. Aqueous metal-air batteries: Fundamentals and applications. *Energy Storage Materials*, 27, lk 478–505. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.011> (25.12.2024).

Liu, W. *et al.* = Liu, Wei, Zhoulan Yin, Zhiying Ding, Yaling Huang, Jiling Feng 2018. Investigation on the binary phase transition in sodium aluminate solution. *Journal of Molecular Liquids*, 249, lk 991–996. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.085> (13.03.2025).

Liu, Y. *et al.* = Liu, Yisi, Qian Sun, Wenzhang Li, Keegan R. Adair, Jie Li, Xueliang Sun 2017. A comprehensive review on recent progress in aluminum–air batteries. *Green Energy & Environment*, 2, lk 246–277. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.06.006> (23.03.2025).

Loftus, Shannon 2023. Activation Energy and Catalysts | Definition, Relation & Examples. Study.com. Kättesaadav: <https://study.com/academy/lesson/activation-energy-and-catalysts.html> (20.01.2025).

Lu *et al.* = Lu, Qian, Xiaohong Zou, Yunfei Bu 2022. Introduction to Zinc–Air Batteries. Zinc–Air Batteries: Introduction, Design Principles and Emerging Technologies. Zongping Shao, Xiaomin Xu (toim). New York: Wiley. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1002/9783527837939.ch1> (31.03.2025).

Lust jt = Lust, Aime, Vladislav Ivaništšev ja Heigo Ers 2019. Tiitrimetria. – Tartu Ülikool teaduskool. Kättesaadav: https://teaduskool.ut.ee/sites/default/files/teaduskool/oppetoo/tiitrimetria_2018_2019_i.pdf (13.03.2025).

Lv *et al.* = Lv, Chaonan, Yixin Li, Yuanxin Zhu, Yuxin Zhang, Jialin Kuang, Qing Zhao, Yougen Tang, and Haiyan Wang 2023. Quasi-Solid-State Aluminum–Air Batteries with Ultra-high Energy Density and Uniform Aluminum Stripping Behavior. *Advanced Science*, 10(29). Kättesaadav: <https://doi.org/10.1002/advs.202304214> (28.03.2025).

Magnetron sputtering 2025. Angstrom engineering. Kättesaadav: <https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/> (19.03.2025).

Metsik, Jörgen 2024. Alumiinium-õhk patarei. Tartu Ülikooli teaduskool. Uurimislabor. Kättesaadav: <https://uurimislabor.teaduskool.ut.ee/user/themes/uurimislabor/assets/Alumiinium-%C3%B5hk%20patarei%20ehitamise.pdf> (11.09.2024).

Moreno, Frank 2024. Organic Flow Batteries Explained. PWR Joule. Kättesaadav: <https://www.pwrjoule.com/blog/blog-organic-flow> (19.01.2025).

Munirathinam *et al.* = Munirathinam, Elumalai, Mahalingam Raja, A. Rajasekaran, Chinnaraja Balakirushnan 2019. Analysis of Membranless Formic Acid Fuel Cell using E-Shaped

Microfluidic Channel. *Asian Journal of Chemistry*, 31(11), lk 2497–2502. Kättesaadav: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.22175> (29.03.2025).

Naughton *et al.* = Naughton, Matt S, Fikile Richard Brushett, Paul J. A. Kenis 2011. Carbonate resilience of flowing electrolyte-based alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(4). Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.114> (29.03.2025).

Nishio, Kenichi 2014. Primary Batteries - Nonaqueous Systems | Lithium Primary: Overview. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.10938-2> (29.03.2025).

Nishio, Koji 2009. PRIMARY BATTERIES – NONAQUEOUS SYSTEMS | Lithium Primary: Overview. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52745-5.00105-2> (29.03.2025).

Oja, Taavi 2012. Superkondensaatori konstrueerimine koduste vahenditega. Kivlinna Gümnaasium. Õpilasteadustöö.

Olabi *et al.* = Olabi, Abdul Ghani, Enas Taha Sayed, Tabbi Wilberforce, Aisha Jamal, Abdul Hai Alami Khaled Elsaid, Shek Mohammad Atique Rahman, Sheikh Khaleduzzaman Shah, Mohammad Ali Abdelkareem 2021. Metal-Air Batteries – A Review. *Energies*, 14, lk 7373 Kättesaadav: <https://doi.org/10.3390/en14217373> (13.03.2025).

Olli, Paul Erik 2020. Metall-õhkpatarei. Õpilasuurimustöö. Hugo Treffneri Gümnaasium: reaalsuund.

Olli, Paul Erik, Tavo Romann 2022. Educational Metal-Air Battery. *Journal of Chemical Education*, nr 100, lk 259–266. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.2c00994> (29.03.2025).

Orendorff, Christopher J. 2012. The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety. *The Electrochemical Society Interface*, 21(2), lk 61–66. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1149/2.F07122if> (28.03.2025).

Organic Solvents 2018. Centers for Disease Control and Prevention. Kättesaadav: https://archive.cdc.gov/www_cdc_gov/niosh/topics/organsolv/default.html (13.03.2025).

Park *et al.* = Park, Min-Sik, Jeonghun Kim, Ki Jae Kim, Jong-Won Lee, Jung Ho Kim, Yusuke Yamauchi 2015. Porous nanoarchitectures of spinel-type transition metal oxides for electrochemical energy storage systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, lk 30963–30977. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1039/C5CP05936D> (29.03.2025).

Peroff, Alex 2024. Open Circuit Potential (OCP). Pine Research. Kättesaadav: <https://pineresearch.com/support-article/open-circuit-potential-ocp/> (23.03.2025).

Pärt, Rutha, Lydia Helene Teder 2023. Alumiinium-õhkpatarei elektrolüütide arendus. Õpilasuurimustöö. Hugo Treffneri Gümnaasium.

Ren *et al.* = Ren, Jianming, Jianbo Ma, Jiao Zhang, Chaopeng Fu, Baode Sun 2019. Electrochemical performance of pure Al, Al–Sn, Al–Mg and Al–Mg–Sn anodes for Al-air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 808, lk 151708. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151708> (19.03.2025).

Salado, Manuel, Erlantz Lizundia 2022. Advances, challenges, and environmental impacts in metal–air battery electrolytes. *Materials Today Energy*, 28. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101064> (29.03.2025).

Sarapuu, Sander 2023. Alumiinium-ioonaku konstrueerimine. Õpilasteadusetöö. Hugo Treffneri Gümnaasium.

Savolainen, Alex 2017. Alumiinium-õhkpatarei koduste vahenditega. Õpilasteadustöö. Kivilinna Gümnaasium.

Seo *et al.* = Seo, Sangwon, Kwangyeop Jang, Jongwoo Park, Dongjin Kim. 2021. Synthesis of PTFE based Air Cathode for Metal Air Battery. International Academic Exchange.

Sen *et al.* = Sen, R. K., S. L. Van Voorhees, T. Ferrel 1988. Metal-Air Battery Assessment. U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information. Kättesaadav: <https://www.osti.gov/servlets/purl/7242201> (16.02.2026).

Srivastava, Neelam, Tuhina Tiwari 2009. New trends in polymer electrolytes: a review. *e-Polymers*. Berliin: De Gruyter, 146. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1515/epoly.2009.9.1.1738> (29.03.2025).

Superaccu 2024 = Kättesaadav: <https://www.superaccu.com/index.html> (11.09.2024).

Zero Emissions, Zero Compromise 2022. Phinergy. Kättesaadav: <https://phinergy.com/solutions/electric-vehicles/> (08.03.2025).

Zhang, L. *et al.* = Zhang, Lingyue, David Fieser, Bapi Bera, Douglas Aaron, Matthew M. Mench, Anming Hu, Yuan Li, Jian Chen, Zhili Feng, Antonino Gulino, Giuseppe Compagnini 2023. High performance aluminum-air flow batteries through double-face architecture and laser-modified and friction-stir processed 3D anode. *Journal of Power Sources*, 589, lk 233752. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233752> (29.03.2025).

Zhang, J. *et al.* = Zhang, Jie, Qixing Zhou, Yawen Tang, Liang Zhang, Yanguang Li 2019. Zinc–air batteries: are they ready for prime time?. *Royal Society of Chemistry*, 10, lk 8924–8929. Kättesaadav: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/sc/c9sc04221k#cit17> (25.12.2024).

Zhao *et al.* = Zhao, Zequan, Bin Liu, Xiayue Fan, Xiaorui Liu, Jia Ding, Wenbin Hu, Cheng Zhong 2020. Methods for producing an easily assembled zinc-air battery. *MethodsX*, 7, lk 100973. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100973> (23.03.2025).

Tan *et al.* = Tan, Weng Cheong, Lip Huat Saw, Ming Chian Yew, Dongyang Sun, Wei-Hsin Chen 2023. High performance aluminum-air battery for sustainable power generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(28), lk 10438–10451. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.247> (19.03.2025).

Tan *et al.* = Tan, Weng Cheong, Lip Huat Saw, Ming Chian Yew, Hui San Thiam, Kuo Pei-Yu 2024. Characterization of the aluminium-air battery utilizing a polypropylene separator with corrosion inhibition ability. *Chemical Engineering Journal*, 488, lk 151106. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151106> (29.03.2025).

Trishna Knowledge Systems 2017. Pearson IIT Foundation Chemistry Class 10. India: Pearson India. Kättesaadav: <https://www.vaia.com/en-us/textbooks/chemistry/chemistry-6-edition/chapter-7/problem-24-why-are-electrolytes-in-solid-state-not-good-cond/> (29.03.2025).

Wang *et al.* = Wang, Yifei, Holly Kwok, Wending Pan, Huimin Zhang, Dennis Leung Yiu Cheong 2019. Innovative paper-based Al-air batteries as a low-cost and green energy technology for the miniwatt market. *Journal of Power Sources*, 414, lk 278–282. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.018> (28.12.2024).

Wen *et al.* = Wen, Hejing, Zhongsheng Liu, Jia Qiao, Ronghua Chen, Guanjuan Qiao, Jianhong Yang 2020. Ultrahigh voltage and energy density aluminum-air battery based on aqueous alkaline-acid hybrid electrolyte. *International Journal of Energy Research*, 44, lk 10652–10661. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1002/er.5707> (23.03.2025).

What is Atomic Force Microscopy (AFM)? 2025. Oxford Instruments – Asylum Research. Kättesaadav: <https://afm.oxinst.com/outreach/atomic-force-microscopy> (23.03.2025).

Yang *et al.* = Yang, Huijun, Yu Qiao, Zhi Chang, Han Deng, Xingyu Zhu, Ruijie Zhu, Zetao Xiong, Ping He, Haoshen Zhou 2021. Reducing Water Activity by Zeolite Molecular Sieve Membrane for Long-Life Rechargeable Zinc Battery. *Advanced Materials*, 33, lk 2102415. Kättesaadav: <https://doi.org/10.1002/adma.202102415> (29.03.2025).

LISAD

Lisa 1. Tabelid

Kokku tehti töö vältel 42 elektrokeemia katset, millest 31 on tabelis L1. Lisaks tehti 11 katset seisva vedelikuga membraanita elemendi tüüpi patareis, kus mõõdeti ainult avatud ahela pinget, mistõttu ei märgitud neid siia tabelisse, kuid tulemused on toodud joonistel 19–20.

Tabel L1. Tehtud elektrokeemia katsete nimekiri.

Anood + elektrolüüt*	Keskmine I (mA/cm ²)	OCP (V)	Energia- efektiivsus (%)	Kuloniline efektiivsus (%)
Alx 300 °C	54,6	2,02	33	63
Alx 400 °C	54,2	2,08	33	62
Alx 500 °C	48,7	2,04	42	85
Alx 600 °C katoodi probleemiga	51	1,86	31	74
Alx 600 °C korduskatse	48,9	2	43	87
Alx ummistus	51	2,027	22	40
Al 1 µm võimsusgraafik	51	1,9	24	69
Alx + Sn ₂ Bi	48,5	2,08	33	72
Alx 3x kiht (1,5 µm)	50	2,07	11	19
Al 1,3 µm	49,1	1,85	39	95
Aly + In5nm	48,5	1,99	44	87
Aly Mg peal	61,2	1,92	35	70
Alx + Sn	54,3	2,03	37	73
Aly 1 M KOH	12,7	1,98	43	87
Alx + In 0,1% 2 M KOH	53,8	1,937	33	60
Aly 2 M KOH	23,7	1,98	48 → 50^a	90
Al 1,3 µm 2 M KOH	10,3	1,8	48 → 50^a	89
Al 1,3 µm 2 M NaOH	10,6	1,78	37	73

Al 1,3 µm 2 M KOH + Sn + In	11,8	1,9	46	89
Al 6N 2 M KOH	12,1		46	89
Al 1,3 µm 2 M LiOH	10,9		45	87
Al 1,3 µm 2 M NaOH	13,1		40	84
Alx uuesti	55,5	2	31	62
Al 97% + savi 10% NaOH+Sn+In [#]	4	1,62	22	55
Keskmine pinge (V) Energia- efektiivsus (%) Kuloniline efektiivsus (%)				
Al 6N 4M KOH-kaoliin 1:1	1,59		66,9	115
Al 1,4 µm 4M KOH-kaoliin 1:1	1,58		38,5	66,3
Al 1,4 µm 4M KOH-kaoliin Sn 0,02M 1:1	1,58		36,8	63,5
OCP (V) Max võimsus (mW/cm²)				
Alx 4 M KOH		1,948	290	
Al 1,3 µm 4 M KOH		1,89	65	
Alx 470 °C 4 M KOH			507	
Alx 470 °C		2,16		

*Katsed, millel pole elektrolüüti märgitud on tehtud lahusega 10% NaOH + 20 mM Sn^{IV} + 1 mM In^{III}; [#]Võileiva tüüpi elementi kasutades ning kõik ülejäänud on tehtud läbivooluelemendiga;

^aEfektiivsus koos kogutud vesiniku taaskasutamisega kütuseelemendis

Rohelisega markeeritud lahtrites on kõige korrektsemad tulemused ja nende andmete põhjal on loodud graafikud. Punane kiri näitab tulemust, mis ei ole reaalselt võimalik, kuna efektiivsus ei saa olla kunagi üle 100 %. Seega on vastavas katses ilmselt olnud mõõteviga tingitud produktide sadenemisest isolatsiooni vahele ja alumiiniumi pinnale.

Lisa 2. Loodud video „Ära viska energiat ära“

https://youtu.be/2PYD-jPWMeM?si=-PlrlqixYL8Scd_z