ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 4 (2003) С. 754-757

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 4 (2003) P. 754-757

УДК 541.131

ISSN 1729-4428

Л.М. Зайченко, О.І. Середюк[1], В.Д. Фотій[2]

Фізико-хімічні особливості виготовлення Fe-електродів та їх застосування у вторинних Ni-Fe-джерелах струму

ВАТ "Кварц", вул. Головна 246, м. Чернівці,
[1]Львівське відділення джерел струму ІПМ НАН, вул. Патона 1, м. Львів,
[2]КТБ "Фотон-Кварц", вул. Головна 246, м. Чернівці, Україна

Розглянуті основні існуючі на даний час фізико-хімічні та технологічні особливості отримання субмікронного Fe-порошку та електродів для застосування в Ni-Fe вторинних джерелах струму. Проведений аналіз технології вуглецевого та водневого відновлення заліза, недоліків Fe–електродів порівняно з кадмієвими та висунуті методи їх часткового усунення. Досліджені причини спонтанної втрати ємності Fe–електродів. На основі експериментальних досліджень запропонована комбінована вуглецево-воднева технологія отримання активної маси та електродів зі стабільними характеристиками.

Ключові слова: Fe-електрод, Ni-Fe–акумулятор, відновлення, спікання електродів, ємність електроду.

Стаття поступила до редакції 30.08.2003; прийнята до друку 23.10.2003.

I. Вступ

У світовій практиці розробка та виробництво вторинних джерел струму на основі електрохімічної системи Ni-Fe завжди були досить інтенсивними, і навіть в наш час, з появою та розвитком таких систем як нікель-металогідридні, літій-іонні та ін., не втратили свого пріоритету. Це пов'язано не лише з тим, що Ni-Fe–акумулятори значно дешевші за NiMeH та Li-іонні і екологічно значно більш безпечні в порівнянні з Ni-Cd, а й з тим, що теоретично досяжні питомі характеристики нікель-залізних джерел струму не поступається, а в ряді випадків, і перевищують параметри аналогів. Однак практично досягнути таких параметрів вдається далеко не завжди, що пов'язано, в основному, з технологічними та термодинамічними особливостями виготовлення, експлуатації та зберігання Fe–електродів та акумуляторів.

II. Відновлення заліза та виготовлення Fe–електродів

Коротко зупинимось на найбільш поширеній на даний час технології отримання активної маси та виготовлення металокерамічних безламельних Fe–електродів. Базовим матеріалом, в основному є оксид заліза (III) – Fe_2O_3, хоча, в деяких випадках застосовувався і магнетит – Fe_3O_4. Відновлення вихідного матеріалу до елементарного заліза може бути проведено двома методами – вуглецевим та водневим. Найбільш поширеним є вуглецевий метод, при якому готується шихта з оксиду заліза (III) (Fe_2O_3), технічного вуглецю (C) та невеликої кількості їдкого калі (KOH). В ході реакції при температурі $T = 850 \div 950^0C$ при надлишку вуглецю відбуваються наступні реакції, які призводять до утворення газу-відновника CO_2:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2;$$
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

Реакція відновлення заліза згідно [1] йде в три етапи:

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2;$$
$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2;$$
$$FeO + CO \rightarrow FeO + CO_2$$

В результаті відновлення при вказаній вище температурі, був отриманий дрібнодисперсний порошок з вмістом елементарного Fe більше як $85 \div 90\%$. Рентгенофазовий аналіз, проведений на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 показав, що відновлений матеріал містив окисли заліза FeO, Fe_3O_4, вільний вуглець та карбонати заліза. Одним з критеріїв оцінки якості матеріалу був мінімальний вміст окислів та карбонатів заліза, при цьому присутність у відновленому матеріалі вихідного Fe_2O_3 вважалась недопустимою через електрохімічну пасивність останнього. Насипна густина отриманого Fe–порошку не перевищувала 1 г/см^3 (характерні значення насипної густини коливались в межах – 0,4-0,8 г/см^3).

Водневий метод відновлення дрібнодисперсного порошку відбувався згідно наступної реакції:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O,$$

при температурі 650 ÷ 750^{0}C. І хоча фазовий аналіз засвідчив майже повну відсутність сторонніх домішок, цей метод виявився економічно неефективним через високий розхід енергоносіїв, водню та азоту.

Пресування, спікання та просочування активуючими домішками Na_2S та $NiSO_4$ металокерамічних безламельних залізних електродів проводилась за стандартною методикою. Для визначення питомих характеристик отриманих Fe-електродів проведене збирання електродних пар Ni-Fe в електрохімічних комірках в КОН-електроліті з хлор-срібним електродом порівняння [2]. Останній застосовувався для роздільного визначення ємності кожного з електродів на протязі декількох десятків зарядно-розрядних циклів (використовувався метод циклювання досліджуваних електродів в парі з нікелевими протиелектродами) в гальваностатичному режимі. Значення струмів циклювання знаходились в межах 0,1-0,2 C (C – розрахункова ємність електроду). Отримані результати досліджень показали, що питома енергія отриманих металокерамічних Fe-електродів знаходиться в межах 55-67 Вт·год/кг, що відповідає кращим світовим досягненням в таких електрохімічних системах. Однак дослідження показали і деякі суттєві негативні особливості, мова про які піде далі.

III. Недоліки Fe-електроду в порівнянні з Cd

3.1. Значна корозія електроду (саморозряд) згідно реакції [3]:

$$Fe+2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2+H_2\uparrow+\Delta G.$$

Оскільки вільна енергія (енергія Гібса) при такій реакції зменшується, то остання йде самодовільно (з $\Delta G \sim 5$ кДж/моль).

3.2. Зі сказаного випливає принципова неможливість або серйозні труднощі при розробці герметичного (що вимагає мінімального обслуговування) акумулятора.

3.3. Обмежений знизу температурний діапазон роботи акумулятора: -10°÷-20°C;

3.4. Занижена, в порівнянні з Cd, практична питома ємність, хоча теоретична питома ємність у Fe в ~1,3 вища як у Cd;

3.5 Спонтанне зниження ємності під час формовки та експлуатації акумуляторів.

В той же час, система Ni-Fe має істотні позитивні особливості в порівнянні з Ni-Cd: матеріал катоду – Fe значно дешевший і доступніший в Україні, і що особливо важливо, екологічно значно більш безпечний як Cd.

IV. Причини недоліків системи Ni-Fe і методи їх часткового усунення

4.1. З корозією (саморозрядом) кардинально зробити щось проблематично, оскільки термодинаміку реакції змінити неможливо, як неможливо і опустити нижню межу температурного діапазону роботи системи Ni-Fe. В світовій практиці частковим вирішенням цієї проблеми є виготовлення катодів з суміші Fe та Cd з вмістом останнього від 20 до 50%, однак такий метод не видається перспективним.

4.2. Герметичним потужний Ni-Fe акумулятор зробити навряд чи вдасться, проте таким, що вимагає мінімального обслуговування – цілком можливо. Перспективним, в світовій практиці видається введення в Ni-Fe систему додаткового газопоглинаючого "електроду" на основі нейтральних пористих вуглецевих матеріалів, з покриттям або домішками металів, здатних утворювати металогідриди – як правило перехідних елементів, таких як Ni, La, Pt та ін. При цьому "зайвий" водень затримується в масі інертного "електроду" у вигляді металогідриду і може бути вивільнений внаслідок дифузії, або в випадку коли

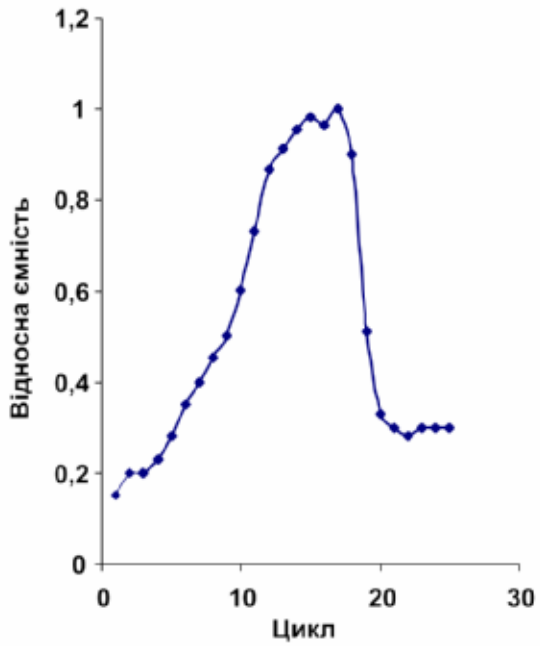

Рисунок. Спонтанна втрата ємності (рисунок) при циклюванні та зберіганні.

$E > E_a$ (E_a – енергія активації).

4.3. Спонтанна втрата ємності (рисунок) при циклюванні та зберіганні (включаючи всі процеси, окрім саморозряду) зумовлені технологічними факторами: механічним відшаруванням катодної маси від каркасу та накопиченням електрохімічно неактивного баласту – карбонатів заліза. Оскільки природа цих факторів чисто технологічна, то їх вповні можливо усунути.

V. Технологічні особливості процесу спікання металокерамічних електродів

Розглянемо більш детально п. 4.3. Недостатня механічна міцність безламельного металокерамічного Fe-електроду обумовлена перш за все не відпрацьованістю технології спікання. На даний момент, операція спікання полягає в завантаженні "сирих" спресованих Fe-електродів в піч типу СНОЛ при температурі ~ 700°C на час 1-1,5 хв. в звичайній атмосфері. При цьому матеріал катоду миттєво окиснюється до FeO та Fe_3O_4, і набуває характерного чорного кольору. Хоча електрод при цьому набуває певну механічну міцність, проте внаслідок формовочного циклювання і проникнення електроліту в порожнини між електродним матеріалом і сіткою каркасу, з часом відбувається відлущення та осипання активної маси. На розрядних кривих цей процес проявляється як спонтанна незворотня втрата ємності, або взагалі закорочування акумулятора внаслідок осипання частинок електродної маси.

Другою причиною недостатньої механічної міцності Fe-електроду є присутність в активній масі (до 5-15%) вуглецю. Необхідно відзначити, що присутність вуглецю є не тільки наслідком відновлення заліза вуглецевим методом, а і тим, що навіть в "чистий" воднево-відновлений Fe вводиться C як електропровідна домішка через низьку електропровідність гідроксидів заліза.

Третім несприятливим фактором є накопичення електрохімічно неактивного баласту – карбонатів заліза. Поява карбонатів зумовлена як присутністю вуглецю в процесі відновлення заліза, так і реакцією Fe з CO_2 присутнього в атмосфері. Методи усунення цих негативних факторів полягають в періодичній заміні електроліту, глибокого розряду до переполюсування, та введення в електроліт олеїнових фракцій з метою створення захисної плівки на поверхні електроліту.

VI. Альтернативна методика виготовлення Fe-електродів

6.1. Відновлення заліза з Fe_2O_3 проводилось в два етапи:

– змінювалась в сторону зменшення доля вуглецю в складі шихти для відновлення заліза вуглецевим методом;

– проводилось відновлення вихідної шихти в печі типу СНОЛ по стандартній, викладеній вище методиці;

– після первинного базового вуглецевого відновлення, проводилось додаткове відновлення Fe в водневій печі ОКБ-8086 при температурі ~ 700°C на протязі 1-1,5 год. Метою даної операції було отримання відновленого заліза з мінімальним вмістом вільного вуглецю та карбонатів.

6.2. Введення в вихідну шихту для пресування Fe-електроду металічного дрібнодиспесного порошку Ni з насипною густиною $\rho = 0{,}4\text{-}0{,}6$ г/см^3 в різних кількостях (від 10 до 25%).

6.3. Пресування партій електродів кожного складу зусиллям 350-700 кгс/см^2.

6.4. Спікання спресованих Fe-електродів проводилось в конвеєрній печі АЛУНД або ковпаковій типу ОКБ-8086 в водневій атмосфері по типу технології спікання Ni-електродів, з тою різницею, що температура спікання Fe складає ~750-850°C.

6.5. Введення активної маси шляхом просочування в азотнокислому залізі та KOH по методиці аналогічній для Ni-електроду:

$$Fe(NO_3)_2 + 2KOH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2KNO_3$$

Відповідно, як і в стандартній методиці, проводилось просочування в Na_2S та $NiSO_4$.

6.6. Шляхом зважування основ електродів до і після просочування встановлена залежність активної маси $m_{AM} = f(Ni\%)$.

6.7. Проведено формування та контроль ємності кожної партії електродів і встановлена залежність ємності $C = f(Ni\%)$.

6.8. Проведена оптимізація технологічних режимів виготовлення Fe-електродів згідно отриманих залежностей.

Метою всіх цих операцій є наступне:

– максимально можливе виключення з Fe-електроду вуглецевої домішки і заміна її на нікелевий електропровідний каркас;

– створення жорсткого металокерамічного Ni-каркасу для Fe-електроду з високою електропровідністю та адгезією. Внаслідок того, що хімічно активніший, ніж Ni, останній кородує значно менше, що і забезпечує інертність основи металокерамічного електроду під час формовки, циклювання та зберігання.

В результаті проведених експериментальних робіт були отримані Fe-електроди для Ni-Fe-акумуляторів, спонтанне зниження ємності в яких не спостерігалось на протязі декількох десятків зарядно-розрядних циклів.

Зайченко Л.М. – інженер-технолог;
Середюк О.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Фотій В.Д. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор КТБ.

[1] Ю.В. Плесков, В.А. Филиновский. *Прикладная электрохимия*. Химия, М. 320 с. (1975).
[2] Л.И. Антропов. *Теоретическая электрохимия.* Высш. шк., М. 519 с. (1984).
[3] В.В. Скорчелетти. *Теоретические основы коррозии металлов.* Химия., Л. 219 с. (1973).

L.M. Zaychenko, A.I. Seredyuk[1], V.D. Fotyj[2]

Physical-Chemical Particulates of Fe-Electrodes Fabrication and tem using for Ni-Fe-Batteries

OAC "Quartz", 246, Golovna Str., Chernivtsy,
[1]Lviv department of current sources IPM NAN, 1, Patona Str., Lviv,
[2]DTB "Foton-Quartz", 246, Golovna Str., Chernivtsy,

Physical-chemical and technological particulates of submicrone Fe–powder fabricate for Ni-Fe-batteries was explored. Technologies carbon and hydrogen reconstruction of iron and defects Ni-Fe system by comparison with Ni-Cd system was investigated. Reasons of spontaneous loss capacity of Fe–electrodes were investigated. Technology fabricated of Fe–active mass and stabile electrodes was offered.