

УДК 541.545.13

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Fe^{4+} ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Трунов А.М.

*Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина
E-mail: trunov_am@paso.net*

Для разработки накопителей энергии перспективными могут быть электрохимические системы на основе соединений железа, которые не предполагают применение дорогих и экологически опасных активных веществ. Способность таких систем к перезаряду была проверена на примере устройства, в основе которого использовалась электрохимическая система из хлоридов железа и анионообменной мембраны.

Обсуждена возможность разработки электрохимической системы на основе оксидов железа Fe^{4+} , например, $BaFeO_4$.

Ключевые слова. химические источники тока, соединения железа.

Непрерывное получение электротока от преобразователей солнечной энергии требует использования недорогих перезаряжаемых электрохимических устройств. Для разработки таких устройств перспективными могут быть электрохимические системы на основе соединений железа, которые не предполагают применение дорогих и экологически опасных (например, свинец, кадмий) активных веществ (см. таблицу).

В таблице электрохимические системы представлены в двух вариантах.

В системах первого варианта активные материалы находятся в растворе. Особенностью таких систем является применение циркуляции растворов активных материалов и использование ионообменных мембран для разделения растворов. Из-за сложности организации циркуляции растворов активных материалов в случае многоэлементных батарей, редокс-системы пока на практике не используются. Поэтому представляет интерес изучить характеристики таких систем без циркуляции электролита.

Второй вариант объединяет системы с активными материалами в твердой фазе. Такие системы (например, никель-железные аккумуляторы) широко используются на практике.

Наиболее простой редокс-системой является "Iron Cell 1". Она составлена из активных веществ только одного химического элемента. Способность такой системы к перезаряду без циркуляции электролитов была проверена на примере устройства, в основе которого использовалась электрохимическая система [1]

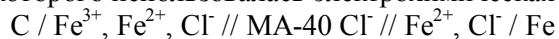


Таблица 1

Характеристика электрохимических аккумуляторных систем по стоимости активных материалов на основе соединений железа

Электрохимическая аккумуляторная система	Электрохимическая реакция	\$ kAh ⁻¹
Активные материалы в жидкой фазе (редокс-системы)		
Железо-хромовая кислотная	$FeCl_3 + CrCl_2 \leftrightarrow FeCl_2 + CrCl_3$ (анионообменная мембрана)	21
Железо-цинковая щелочная	$Zn + 2 K_3[Fe(CN)_6] + 4 KOH \leftrightarrow K_2ZnO_2 + 2 K_4[Fe(CN)_6] + 2 H_2O$ (катионообменная мембрана)	н/д*
“Iron Cell 1” нейтральная [1]	$Fe + 2 FeCl_3 \leftrightarrow 3 FeCl_2$ (анионообменная мембрана)	6
Активные материалы в твердой фазе		
Никель-железная щелочная	$Fe + 2 NiOOH + 2 H_2O_{(ж)} \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2 Ni(OH)_2$	90
“Iron Cell 2” щелочная [2]	$Fe + 2 BaFeO_3 + H_2O_{(ж)} \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2 BaFeO_{2,5}$	н/д*

* н/д – нет данных

В устройстве применялись анионообменная мембрана МА-40 в хлоридной форме, растворы солей FeCl₃ и FeCl₂, железная просечная фольга, графитовая пластина. Активная площадь мембраны МА-40 составляла порядка 10 см². Для повышения электропроводности электролита вводилась добавка NaCl. Ток заряда составлял 20 мА, ток разряда 40 мА. Время заряда 1 час, время разряда 30 мин. Результаты испытаний представлены на рисунке.

Проведенные испытания показали достоинства электрохимической аккумуляторной системы “Iron Cell 1”

1. Относительно недорогие активные материалы
2. Активные материалы не являются экологически опасными
3. Отсутствуют агрессивные небезопасные компоненты электролита (концентрированные кислоты H₂SO₄ или HCl, щелочи KOH или NaOH)
4. Благодаря восстановлению состава электролитов при заряде батареи отсутствует опасность порчи электролитов из-за самодиффузии солей через дефекты мембраны

Автор полагает, что использование современных образцов анионообменных мембран и совершенных углеродных материалов, оптимизация состава электролита, совершенствование структуры железного электрода позволят существенно улучшить токовые параметры “Iron Cell 1”.

Выполнена оценка объемной характеристики электрохимического устройства “Iron Redox Battery” мощностью 1 кВт с параметрами:

- количество электрохимических элементов в батарее 20,
- площадь электродов в электрохимическом элементе 10000 см²,
- рабочее напряжение 20 В, ток 50 А, время работы 1 час.

В расчете на электролитную часть получен параметр 3,3 кВт ч/м³. Величина этого параметра для “Vanadium Redox Battery” и “Iron-Chromium Redox Battery” при

оценке работы в режиме без циркуляции электролита оказалась несколько ниже (2,5 кВт ч/м³). Принимая во внимание соотношение стоимости соединений ванадия, хрома и железа, можно прогнозировать наименьшую стоимость в случае “Iron Redox Battery” при прочих равных конструкционных затратах.

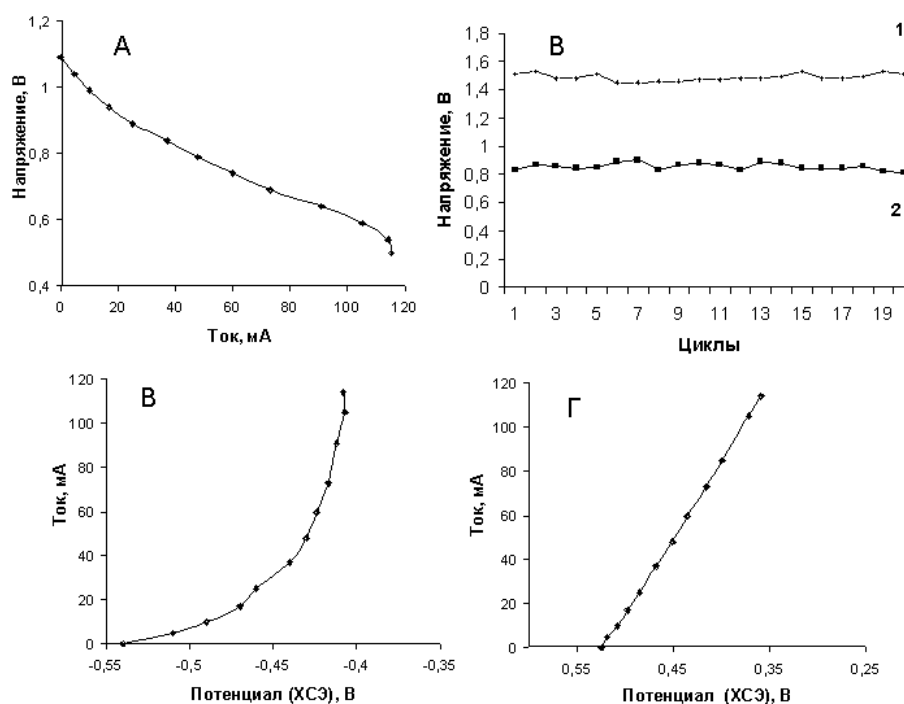


Рис.1. Характеристика разряда “Iron Cell 1”.

А - вольт-амперная кривая, Б - циклирование (1 - заряд, 2 - разряд),

В - потенциал железного электрода, Г - потенциал угольного электрода

Вероятно, объемные характеристики “Iron Redox Battery” могут быть существенно повышены при разработке особой конструкции электродов, которая позволит использовать суспензии из солей активных материалов.

Другим перспективным недорогим накопителем энергии может быть система на основе оксидов железа Fe^{4+} , например, перовскита $BaFeO_3$ [2]. Условия синтеза, структурные, электрофизические и электрохимические свойства системы Ba-Fe-O описаны в работе [3]. Оксидные системы готовились прокаливанием смеси азотнокислых солей бария и железа при температурах в интервале от 600 до 1200 °С. Образование максимального количества перовскита $BaFeO_3$ отмечено в случае соотношения Ba : Fe = 2 : 3 с температурой прокаливания 1000 °С. Максимальная электропроводность соответствовала оксидам также с таким соотношением бария и железа.

С катодными материалами на основе $BaFeO_3$ были испытаны миниатюрные герметичные цинковые химические источники тока. Для увеличения проводимости катодной массы добавлялось 10 % мелкодисперсного графита. Установлено, что

цинковые химические источники тока с катодными материалами на основе BaFeO₃ имеют ЭДС 1,6 – 1,7 В и способны отдавать токи, сравнимые с марганец – цинковыми элементами.

Предварительные эксперименты показали, что катоды на основе перовскитных материалов проявляют способность восстанавливать потенциал при их анодном окислении после разряда химического элемента. Это явление приводит к идее использовать материалы на основе BaFeO₃ для создания накопителя энергии “Iron Cell 2”, в котором можно ожидать реализацию записанной в таблице реакции. Особенностью этой реакции является образование электрохимически разупорядоченной структуры перовскита BaFeO_{2,5}. Вероятно, при этом возникает электрохимически активный кластер {Fe-O-Fe}⁴⁺. В таком кластере атомы железа находятся в состоянии Fe³⁺. Конечно, для детального изучения реакции необходимо проведения специальных структурных и электрохимических исследований. К сожалению, автор не имеет финансовых возможностей для проведения таких исследований.

Оценочное значение напряжения “Iron Cell 2” 1,2 – 1,3 В. Оно сопоставимо с напряжением никель–железного аккумулятора. Преимуществом варианта накопителя энергии “Iron Cell 2” может быть более низкая стоимость активных материалов.

ВЫВОД

Изучена возможность создания недорогого и экологически безопасного электрохимического накопителя энергии на основе соединений железа.

Экспериментально проверен вариант аккумулятора с использованием растворов хлоридов железа и анионообменной мембраны.

Обсуждена возможность использования соединения BaFeO₃ для разработки электрохимического накопителя энергии с твердофазными активными материалами. Такие накопители энергии могут составить конкуренцию традиционным свинцовым и железо-никелевым аккумуляторам.

Список литературы

1. Трунов А.М. Электрохимическая система на основе соединений железа для накопителей энергии / А.М. Трунов, М.В. Уминский // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: Тез докл. II Междунар. научно- тенич. конф. – Иваново. – 2010. – С. 240.
2. Трунов А.М. Катодные материалы на основе оксидов Fe⁴⁺ для перезаряжаемых ХИТ / А.М. Трунов, М.В. Уминский // I Укр. электрохим. съезд: Тез. докл.– Киев. – 1995 – С. 211.
3. Макордей Ф.В. Электрофизические и электрохимические свойства системы оксидов железа и бария / Ф.В. Макордей, М.В. Уминский, А.М. Трунов и др. // Укр. хим. журнал, – 2003 – Т. 69, № 3–4, – С. 105–107.

Трунов А.М. Електродні матеріали на основі оксидів Fe^{4+} для електрохімічних накопичувачів енергії / А.М. Трунов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 192-196.

Для розробки накопичувачів енергії перспективними можуть бути електрохімічні системи на основі сполук заліза, які не припускають застосування дорогих і екологічно небезпечних активних речовин. Здібність таких систем до перезаряду була перевірена на прикладі пристрою, в основі якого використовувалася електрохімічна система з хлоридів заліза і аніонообмінної мембрани. Обговорена можливість розробки електрохімічної системи на основі оксидів заліза Fe^{4+} , наприклад, $BaFeO_3$.

Ключові слова. хімічні джерела струму, сполуки заліза.

Trunov A. M. Fe^{4+} oxides based electrode materials for secondary electrochemical cells / A. M. Trunov // Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 192-196.

Iron based electrochemical systems may be used for development of inexpensive and ecologically friendly perspective rechargeable batteries. Viability of recharging of such systems was confirmed with a set of laboratory prepared cells which utilized iron chloride based electrochemical system and anion exchange membrane. Development of Fe^{4+} oxide based electrochemical system (for example, $BaFeO_3$ based) is discussed.

Keywords. rechargeable batteries, iron-ion electrochemical cells, iron oxide electrodes.

Поступила в редакцію 06.09.2011 г.