

Е.В. Смирнова^а, Н.Д. Кошель^а, Н.А. Гладченко^а, С.В. Корпач^б

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ БЫСТРЫХ ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ Fe/Fe(OH)₂/KOH

^аГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

^бИнститут транспортных систем и технологий НАН Украины, г. Днепропетровск

Описана упрощенная математическая модель процессов, протекающих при быстром зарядно-разрядном циклировании железо-оксидных электродов. Она предназначена для обработки и анализа экспериментальных вольт-амперных характеристик. Для описания процессов в активной массе рассматривали единичный сферический фрагмент с заданным радиусом. Внутри элементарного фрагмента в заполняющем электролите располагаются сферические твердофазные элементы четырех фаз – двух форм гидроксидов, электронопроводной добавки и металла. Результаты моделирования показывают, что второй анодный пик, наблюдающийся в экспериментах в области потенциалов от –0,6 В до –0,5 В (относительно водородного электрода) является суперпозицией пиков реакций $Fe^0 \leftrightarrow Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_2 \leftrightarrow Fe(OH)_3$ в области потенциалов пика последней реакции. В процессе развертки потенциала при смещении в положительную сторону появление реакции $HFeO_2^- + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + OH^-$, потребляющей ионы $HFeO_2^-$, приводит к снижению их концентрации, приближавшейся к пределу насыщения. Это вызывает вторую волну реакции $Fe^0 \leftrightarrow Fe(OH)_2$.

Ключевые слова: железо-оксидные электроды, амперограмма, графит, сажа, углеродные нанотрубки.

Введение

Несмотря на многочисленные исследования железо-оксидного электрода Fe/Fe(OH)₂, до сих пор не удается устранить его основной недостаток – термодинамическую нестабильность из-за близости водородного потенциала. Вследствие этого железооксидные электроды имеют повышенный саморазряд и невысокую обратимую удельную емкость – до 30% от теоретического значения 0,96 А·ч/г. Однако низкая стоимость, высокая устойчивость к отравляющим примесям, экологическая безопасность и способность к рекуперации делают его весьма привлекательным объектом для непрекращающихся попыток его усовершенствования [1].

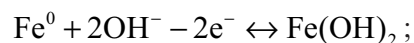
В настоящем сообщении описывается упрощенная математическая модель процессов, протекающих при быстром зарядно-разрядном циклировании железо-оксидных электродов, предназначенная для обработки и анализа экспериментальных вольт-амперограмм.

Экспериментальная часть

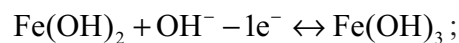
Опыты выполняли на электродах из полированного железа (сталь электротехническая нелегированная 10832) и на пористых электродах. Исходным материалом пористых электродов был гидроксид Fe^{2+} , который после осажде-

ния щелочью из растворов сульфата железа высушивали 45 мин при 120°C и затем 1 ч при 200°C. Далее порошок восстанавливали в токе водорода при 800–900°C. Из порошка готовили активную массу, содержащую графит, сажу, или углеродные нанотрубки, и полимерное связующее – политетрафторэтилен. После смешения активную массу напрессовывали на стальную сетку 12X18Н10Т. Циклирование электродов производили в растворах KOH без активирующих добавок, используемых в промышленных аккумуляторах (литиевая щелочь, соли висмута, сера и т. д.), с целью исключения побочных эффектов.

Опыты на поверхности гладкого Fe и на пористых безламельных электродах (рис. 1) иллюстрируют наличие двух основных электрохимических процессов:



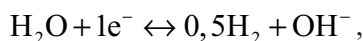
$$E_2 = -0,88 + 0,125 \ln \left(\frac{[Fe^{2+}]}{[OH^-]^2} \right); \quad (1)$$



$$E_3 = -0,56 + 0,025 \ln \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[OH^-][Fe^{2+}]} \right). \quad (2)$$

Фактически в электроде сосуществуют и взаимно превращаются в реакциях различные фазы, в частности, FeO·H₂O, Fe₂O₃·3H₂O, FeOOH·H₂O, Fe₃O₄, зоны с переходным составом. При моделировании массообменных процессов в реакциях удобнее рассматривать их в форме гидроксидов.

Параллельно в катодной области протекает реакция выделения водорода



$$E_1 = -0,86 - 0,025 \ln[\text{OH}^-] \quad (3)$$

равновесный потенциал которой в щелочи близок к потенциалу реакции (1).

В ряде научных публикаций [2–8] описываемые детали механизмов многостадийных реакций, конечные продукты зарядного и разрядного процессов различаются. Однако во всех вариантах описаний подтверждается, что первый анодный пик соответствует основной токообразующей реакции (1), второй анодный пик соответствует реакции (2), которая имеет катодный аналог при потенциалах в области от –0,9 до –1,0 В.

Формы потенциодинамических кривых (ПДК) существенно различаются в зависимости от дисперсности порошка, фазового состава, который в свою очередь определяется технологией изготовления железного порошка, наличия в составе различных оксидных форм (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄), наличия активирующих или пассивиру-

ющих примесей, условий выполнения опытов, степени разряженности и т.д. Для примера на рис. 2 приведены две ПДК на разных материалах.

Из-за многочисленности возможных многоступенчатых реакций и механизмов интерпретация экспериментальных данных затруднительна и не всегда однозначна.

Для понимания механизмов процессов в электроде и их взаимодействия при совместном протекании полезно проанализировать динамику зарядно-разрядных процессов на математической модели и оценить корреляции между наблюдаемыми и моделируемыми свойствами электродов.

Модель электрода

Для описания процессов в активной массе рассматривали единичный сферический фрагмент (рис. 3) с заданным радиусом r_s. Внутри элементарного фрагмента в заполняющем электролите располагаются сферические твердофазные элементы четырех фаз – двух форм гидроксидов, электропроводной добавки и металла. Объемы отдельных твердых фаз заданы начальными радиусами единичных сфер.

Сумма объемов всех фаз постоянна, объем электролита определяется по ее разности с объемом модели. Структура системы на начало процесса задается делением первичного элемента каждой твердой фазы на произвольное заданное число, при сохранении постоянного объема. Такая модель позволяет конструировать произвольную структуру – с любыми размерами частиц и соотношениями, иначе говоря – структуру в состоянии произвольной степени заря-

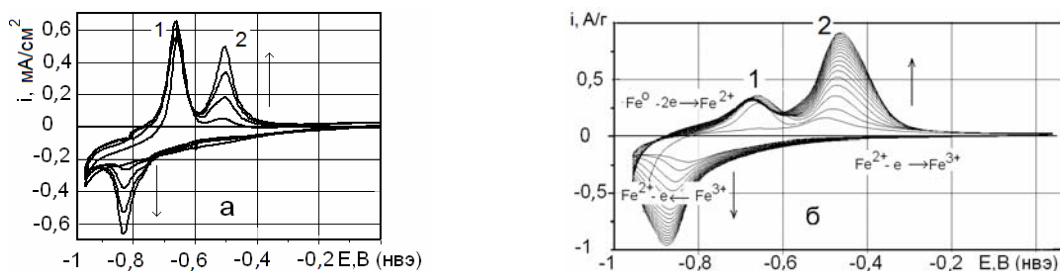


Рис. 1. Потенциодинамические кривые на гладком (а) и пористом (б) железном электроде. Концентрация щелочи 4 М, развертка потенциала 5 мВ/с. Цифрами на рисунках обозначены номера пиков

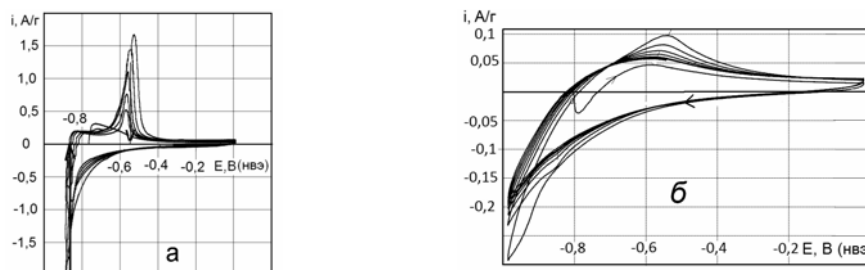


Рис. 2. Потенциодинамические кривые электрода, изготовленного из порошка гидроксида и затем восстановленного при 800°C в водороде (а), и электрода из невосстановленного порошка гидроксида (б)

женности. В процессе заряжения или разряжения соотношения объемов реагирующих фаз и размеры частиц непрерывно изменяются согласно материальному балансу и плотностям фаз. Фаза углеродной добавки участвует во всех процессах, кроме анодного растворения железа.

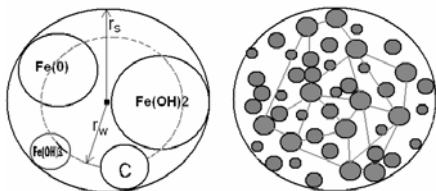


Рис. 3. Схема эмульсионной модели активной массы железного электрода (сечение)

Принято, что все реакции с участием различных твердофазных форм железа протекают по жидкофазному механизму. Например, реакция (2) по [9] протекает в две стадии. На первой образуется растворимая форма $Fe^{2+} - HFeO_2^-$, которая затем гидролизует с образованием нерастворимого гидроксида:



Смешанная кинетика электрохимических реакций (2, 3) описывается уравнением Багоцкого [9]:

$$G_A = \left[+ \exp \left(+ \frac{(E - E_{2,3}^0) \cdot \alpha_A}{RT / F} \right) \right],$$

$$G_K = \left[- \exp \left(- \frac{(E - E_{2,3}^0) \cdot (1 - \alpha_A)}{RT / F} \right) \right],$$

$$i_{GR} = \frac{\Delta C_{ELT}}{\delta_{DIF}};$$

$$i_{2,3} = i_{2,3}^0 \cdot S \cdot \frac{(G_A + G_K)_{2,3}}{1 + G_{A(2,3)} \cdot \frac{(i_{2,3}^0)_A}{(i_{GR})_A} + G_{K(2,3)} \cdot \frac{(i_{2,3}^0)_K}{(i_{GR})_K}}$$

где E – потенциал, i_{GR} – предельная плотность тока, индексы А и К соответствуют анодной и катодной составляющим реакций, ΔC_{ELT} – скачок концентрации растворенной формы гидроксида железа в электролите, S – площадь реакции, δ_{DIF} – диффузионная длина, определяемая как среднее расстояние между реагирующими

частицами.

Пересыщение электролита по растворенной форме гидроксида подчиняется уравнению Гиббса-Томсона

$$c_i = c_{i\infty}^0 \exp \left(\frac{2\sigma_i \nu_i}{RT \cdot r_i} \right),$$

где σ – поверхностное натяжение на границе кристалла радиуса r , ν – удельный объем фазы.

Результаты и их обсуждения

Результаты моделирования процессов на описанной упрощенной модели позволяют оценить механизм формирования некоторых элементов потенциодинамических характеристик электрода и сделать определенные заключения. Например, приведенные на рис. 4 ПДК показывают, что пики тока формируются снижением концентрации растворимой формы железа на одной границе и увеличением до предела ее растворимости на другой границе.

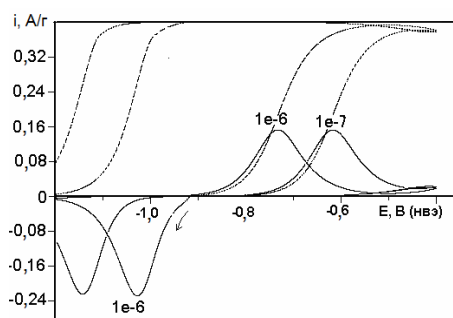


Рис. 4. Модельные ПДК реакции (1) при разных значениях плотности тока обмена (числа на кривых) и необратимой реакции (2). Пунктирные линии – относительные концентрации растворимой формы железа-2 (по отношению к максимальной концентрации, соответствующей частицам радиуса 14 нм). Развертка 1 мВ/с

Положение пиков на оси потенциалов определяется плотностью тока обмена реакции, что дает возможность оценить значение тока обмена, а уровень пиковых токов определяется значением предельной плотности тока, в свою очередь зависящей от структуры активной массы и растворимости продукта реакции. Очевидно, что для того, чтобы полученные результаты давали возможность оценивать значения наиболее важных характеристик электродов по экспериментальным данным, необходимо определить независимыми методами другие важные параметры, формирующие форму ПДК – структуру и конкретный химический состав активного вещества (железо и оксиды), пористость, истинную растворимость гидроксидных форм. Предварительные данные моделирования показывают, что в

реальных условиях растворимость должна превышать значения, приведенные в литературе.

На рис. 5 показана рассчитанная ПДК при протекании обеих реакций (1, 2) с соизмеримыми скоростями.

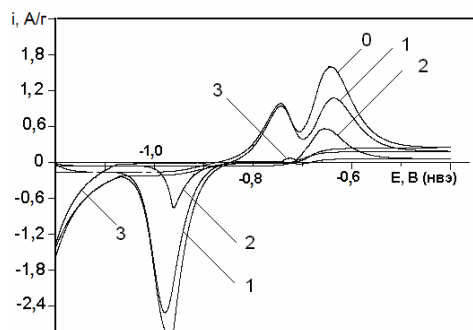


Рис. 5. Модельные ПДК реакций (1, 2, 3) при равных значениях плотности тока обмена 10^{-6} А/см². Развертка 1 мВ/с. Цифрами 1–3 указаны номера реакций, 0 – суммарный ток

Результаты моделирования показывают, что второй анодный пик, наблюдающийся в экспериментах в области потенциалов от $-0,6$ В до $-0,5$ В, и считающийся формируемым реакцией (2), в действительности является суперпозицией пиков обеих реакций, причем всегда в области потенциалов пика реакции (2). Механизм этого явления понятен из анализа динамики изменения концентрации растворимой формы Fe²⁺. В процессе развертки при смещении потенциала вправо (в положительную сторону) появляется реакция (4), а это в свою очередь вызывает вторую волну реакции (1). Понятна и причина того, что второй анодный пик считался только пиком реакции (2) – вторая волна реакции (1) может возникать только за счет реакции (2), независимо от значений равновесных потенциалов и плотностей тока обмена, и потому пики обеих реакций в этой области потенциалов совпадают и принципиально неразделимы.

На рис. 5 можно обнаружить и небольшой анодный пик реакции (3), формируемый окислением адсорбированного на графите и железе молекулярного водорода, образовавшегося в катодной области потенциалов в начале анодной развертки.

Выводы

Приведенные результаты показывают, что компьютерное моделирование быстрых зарядно-разрядных процессов на железном электроде может быть полезным для анализа экспериментальных данных. Однако описанная простейшая модель не охватывает более тонких элементов процессов, таких как различия в поведении разных форм твердофазных оксидов железа, пас-

сивной и активной форм поверхности кристаллов металла и т.д., и нуждается в дальнейшем совершенствовании.

Благодарность

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.В. Матвееву за обсуждение результатов работы и полезные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen-Yu Kao, Kan-Sen Chou. Iron/carbon-black composite nanoparticles as an iron electrode material in a paste type rechargeable alkaline battery // Journal of Power Sources. – 2010. – № 8. – P.2399-2404.
2. Schrebler Guzman R.S., Vilche J.R., Arvia A.J. The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solution // Journal of applied electrochemistry. – 1981. – № 11. – P.551-562.
3. Macagno V.A., Vilche J.R., Arvia A.J. Some aspects of the electrochemical response of iron hydroxide precipitated on different conducting substrates // Journal of applied electrochemistry. – 1981. – № 11. – P.417-422.
4. Paruthimal Kalaighan G, Muralidharan V.S., Vasu K.I. Triangular potential sweep voltammetric study of porous iron electrodes in alkali solution // Journal of applied electrochemistry. – 1987. – № 17. – P.1083-1092.
5. Ha Le H., Ghali E. Interpretation der diagrammes E-pH du systeme Fe-H₂O en relation avec la fragilisation caustique des aciers // Journal of applied electrochemistry. – 1993. – № 23. – P.72-77.
6. Ravikumar M.K., Balasubramanian T.S., Shukla A.K. A cyclic voltammetric study on the electrocatalysis of alkaline iron-electrode reactions // Journal of applied electrochemistry. – 1996. – № 26. – P.1111-1115.
7. Song I., Gervasio D., Payer J.H. Electrochemical behavior of iron and oxide thin films in alkaline (1M KOH) aqueous solution: a voltammetry study for cathodic instability of coating / metal interface // Journal of applied electrochemistry. – 1996. – № 26. – P.1045-1052.
8. Periasamy P., Ramesh Babu B., Venkatakrishna Iyer S. Cyclic voltammetric studies of porous iron electrodes in alkaline solutions used for alkaline batteries // Journal of Power Sources. – 1996. – № 58. – P.35-40.
9. Багоцкий И.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1998. – 400 с.

Поступила в редакцию 15.10.2015

RESEARCH AND MODELING OF DYNAMICS OF FAST CHARGE-DISCHARGE PROCESSES ON Fe/Fe(OH)₂/KOH ELECTRODES

E.V. Smyrnova^a, N.D. Koshe^b, N.A. Gladchenko^a, S.V. Korpach^b

^aUkrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

^bInstitute of Transport Systems and Technologies of the NAS of Ukraine, Dnepropetrovsk, Ukraine

A simple mathematical model of processes occurring on iron-oxide electrodes at charge-discharge cycling is described. It is intended to treat and analyse experimental current-voltage characteristics. A spherical elementary fragment is considered for the description of processes in the active mass with a defined radius. The spherical solid-phase elements of four phases, namely, two forms of hydroxides, electron-conductive agent and metal, are situated in a filling electrolyte within the elementary fragment. The simulation data show that the second anodic peak in the potentials range of -0.6 V to -0.5 V is a superposition of the reaction peaks $\text{Fe}^0 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$. In the course of potential sweep towards more positive values, the reaction $\text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ begins which consumes HFeO_2^- ions; this results in a decrease in their content which approached to the saturation point. This causes the appearance of a second wave of reaction $\text{Fe}^0 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$.

Keywords: iron-oxide electrodes; voltammetric study; graphite; carbon black; carbon nanotubes.

REFERENCES

1. Kao C.-Y., Chou K.-S. Iron/carbon-black composite nanoparticles as an iron electrode material in a paste type rechargeable alkaline battery. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 2399-2404.
2. Schrebler Guzman R.S., Vilche J.R., Arvia A.J. The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1981, vol. 11, pp. 551-561.
3. Macagno V.A., Vilche J.R., Arvia A.J. Some aspects of the electrochemical response of iron hydroxide precipitated on different conducting substrates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1981, vol. 11, pp. 417-422.
4. Paruthimal Kalaignan G., Muralidharan V.S., Vasu K.I. Triangular potential sweep voltammetric study of porous iron electrodes in alkali solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1987, vol. 17, pp. 1083-1092.
5. Le H.H., Ghali E. Interpretation des diagrammes E-pH du système Fe-H₂O en relation avec la fragilisation causative des aciers. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, vol. 23, pp. 72-77. (in French).
6. Ravikumar M.K., Balasubramanian T.S., Shukla A.K. A cyclic voltammetric study on the electrocatalysis of alkaline iron-electrode reactions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1996, vol. 26, pp. 1111-1115.
7. Song I., Gervasio D., Payer J.H. Electrochemical behavior of iron and oxide thin films in alkaline (1 M KOH) aqueous solution: a voltammetry study for cathodic instability of coating / metal interface. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1996, vol. 26, pp. 1045-1052.
8. Periasamy P., Ramesh Babu B., Venkatakrisna Iyer S. Cyclic voltammetric studies of porous iron electrodes in alkaline solutions used for alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, 1996, vol. 58, pp. 35-40.
9. Bagotsky I.S., *Osnovy elektrokhimii* [Fundamentals of electrochemistry]. Khimiya, Moscow, 1998. 400 p. (in Russian).