

УДК 669.017

**ПІРИТ ЯК ВИХІДНИЙ КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ У ХІМІЧНИХ
ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ**

Ю. П. Синицина

Національна металургійна академія України

У 1800 р. італійський вчений А. Вольт повідомив про створення батареї первинних елементів, що одержала назву "вольтів стовп". Відкриття А. Вольта дуже вплинуло на розвиток електротехніки. Початок промислового виробництва первинних хімічних джерел струму (ХДС) було закладено в 1865 р. французом Ж. Л. Лекланше, що запропонував марганцево-цинковий елемент із сольовим електролітом. У 1880 р. Ф. Лаландом був створений марганцево-цинковий елемент із загущеним електролітом. Істотне поліпшення характеристик було отримано при застосуванні електролітичного діоксиду марганцю на катоді й хлориду цинку в електроліті [1]. До 1940 р. марганцево-цинковий сольовий елемент був практично єдиним використовуваним первинним хімічним джерелом струму. Незважаючи на появу у подальшому інших первинних джерел струму з більш високими характеристиками, марганцево-цинковий сольовий елемент і досі використовується в дуже широких масштабах значною мірою завдяки його невисокій ціні.

У 50-х роках ХХ ст. на ринку з'явилися марганцево-цинкові джерела струму з лужним електролітом, характеристики яких істотно кращі сольових елементів. Сумарний випуск і частка лужних марганцево-цинкових батарейок у загальному виробництві первинних хімічних джерел струму безупинно збільшуються [2].

У 40-х роках ХХ ст. почалося виробництво срібно-цинкових, у 50-х – ртутно-цинкових, а в 60-х – повітряно-цинкових джерел струму. Наприкінці 60-х і початку 70-х років було організовано виготовлення первинних літєвих джерел струму, питома енергія яких значно вища питомої енергії інших первинних хімічних джерел струму, за винятком повітряно-цинкових. Обсяг виробництва й частка літєвих джерел струму в сукупному випуску первинних ХДС швидко зростають.

ХДС – це пристрій, у якому хімічна енергія безпосередньо перетворюється на електричну [3]. Основою роботи ХДС є хімічна реакція взаємодії окислювача та відновлювача. У процесі взаємодії окислювач, відновлюючись, приєднує електрони, а відновлювач, окислюючись, віддає електрони.

За принципами роботи ХДС поділяють на три групи: первинні, вторинні й паливні елементи. Первинні ХДС (гальванічні елементи) містять активні речовини на електродах, а після їх повної витрати джерела припиняють свою роботу й вимагають заміни новими. Вторинні ХДС (акумулятори) після витрати активних мас (розряду) можуть бути приведені в робочий стан пропусканням електричного струму через елемент у зворотному напрямку. Якщо від зовнішнього джерела подати на вихід елемента напругу, що перевищує значення ЕДС, то електродні реакції підуть у зворотному

напрямку, тому що при нових значеннях потенціалів величини їх швидкостей у зворотному напрямку будуть більшими, ніж у прямому: Під дією зовнішнього струму на електродах відбудеться нагромадження активних речовин. Якщо конструктивно й технологічно побудувати елемент таким чином, що електроди будуть працювати зворотно, то він може працювати безупинно протягом багатьох циклів. Перевага акумуляторів перед первинними елементами полягає в тому, що їх активні речовини (нерідко дорогі) можуть працювати сотні й тисячі разів [4].

При виконанні технічних завдань ХДС звичайно оцінюють за такими параметрами:

1) напруга розімкнутого ланцюга. Якщо величина напруги недостатня, то проводиться оцінка кількості послідовно увімкнених елементів у батарею для одержання необхідної напруги;

2) питома ємність, тобто кількість електричної енергії зазвичай в ампер-годинах) на одиницю ваги або об'єму ХДС;

3) питома потужність, тобто добуток сили струму на напругу, віднесена до одиниці ваги або об'єму ХДС;

4) строк придатності;

5) величина саморозряду, обумовленого наявністю побічних електрохімічних процесів на електродах, що призводять до витрати активних мас (корозія) і втрати питомої ємності ХДС;

6) вартість.

Чим вищі чотири перші характеристики й нижчі п'ята й шоста, тим більш універсальне застосування даного ХДС [5].

Провівши порівняльний аналіз, можна зробити висновки, що в цей час хімічні джерела струму посідають значне місце в електроніці й промисловості. Неможливо уявити собі сучасне суспільство, що не користується хімічними джерелами струму. Справді, ХДС знайшли найширше застосування як автономні джерела електричної енергії для радіоелектронної апаратури, на транспорті, у космічних об'єктах, у побуті й т. д. Одним із найкращих ХДС є літєві вторинні джерела струму із твердими катодами й апротонним електролітом. У даній роботі розглянуто використання піриту в літєвих джерелах струму як катодного матеріалу [6].

Металографічний аналіз макроструктури вихідного матеріалу – піриту проводили за допомогою стереометричного мікроскопа Stemi- 2000CS фірми Карл Цейсс.

Даний мікроскоп є універсальним стереомікроскопом типу Грену, що характеризується високою якістю зображення, дозволяє досліджувати металографічні й петрографічні об'єкти у відбитому й минаючому світлі, формуючи стереоскопічне зображення. Діапазон зміни збільшення (ZOOM) для панкреатичних об'єктів 0,65x...5,0x. Вільна робоча відстань (без запобіжного скла) – 92 мм. Кут зору – 35°. Змінні оптичні системи – окуляри. Аналіз зображення в складі мікроскопа – адаптер, камера й програмне забезпечення. Обробка зображення проводилася за допомогою програмного забезпечення AXIO VISION 4, що подає повну інформацію про зміну

структурних характеристик і можливість проведення кількісної оцінки структури зразка.

Мінерал пірит – залізний колчедан (камінь інків «котяче золото»), представляє сульфід заліза, дисульфід заліза, FeS_2 , найпоширеніший у земній корі сульфід. Назва походить від грецького «пір» – вогонь (при ударі іскрить). За старих часів використовувався як кресало [7;8].

Мінерал хімічного складу FeS_2 (46,6 % Fe, 53,4 % S), має температуру плавлення 743 °C (рис. 1). Колір світлий латунно- і золотаво-жовтий, що нагадує золото або халькопірит; іноді містить мікроскопічні включення золота. Кристалізується в кубічній сингонії. Кристали мають форму куба від пентагона до декаедра, рідше – октаедра (рис. 2 б, в), зустрічається також у вигляді масивних і зернистих агрегатів.

У сплавах системи Fe–S утворюються дві хімічні сполуки: FeS і FeS_2 [9]. Сполука FeS має досить широку область гомогенності, кристалізується з розплаву при 1200 °C, має кристалічну ґратку типу NiAs. Для цього сульфіду також характерні дві низькотемпературні модифікації з температурами переходу 315 і 138 °C.

При температурі 1365 °C у сплавах системи протікає кататектична реакція $\delta\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe} + \text{Ж}$. Максимальна розчинність S в ($\gamma\text{-Fe}$) становить 0,09 % (ат.), евтектична точка розташована при 44,6 % (ат.) S. При температурі 927 °C протікає перитектоїдне перетворення $\gamma\text{-Fe} + \text{Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$. Максимальна розчинність S в ($\alpha\text{-Fe}$) становить 0,035% (ат.).

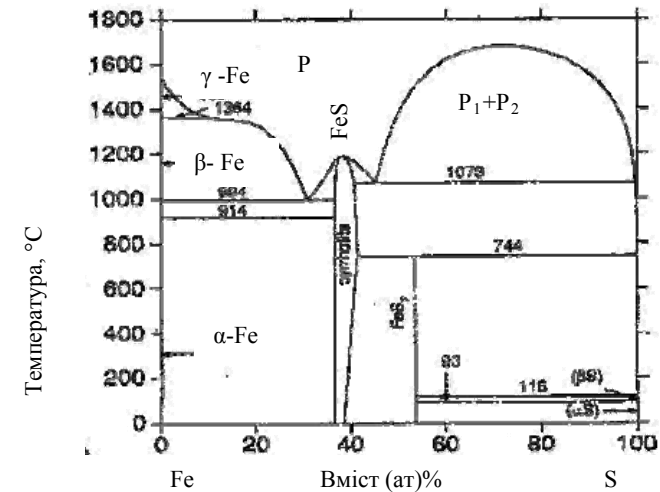


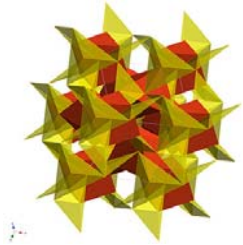
Рис. 1. Діаграма стану Fe–S [9].



а



б



в

Рис. 2. Кристали піриту (FeS_2) та схема кристалізації піриту в октаедричну сингонію: а – $\times 10$; б – форма кристалу піриту; в – кристалічна решітка піриту.

Фаза FeS_2 утворюється за перитектичною реакцією при 743°C . Вона існує у вигляді двох модифікацій: кубічного піриту й ромбічного марказиту. Область гомогенності FeS відповідає вмісту S 36,5 – 40,5 %, FeS_2 – досить вузька, менше 1 %. Сполука FeS має три алотропічні модифікації, та одна з них існує у двох формах: немагнітної (троїліт 36,6–38,5 % S) і магнітної (піротин 38,5–39,7 % S). При нагріванні пірит розкладається з утворенням піротину й пари сірки.

В інтервалі концентрації 44,6–99,6 % S має місце розшарування в рідкому стані з монотектичною реакцією при температурі 1082°C .

Твердість піриту за шкалою Мооса становить 6–6,5 одиниць (зменшується при підвищенні вмісту Ni), а питома щільність 4900–5200 kg/m^3 . Пірит має сильний металевий блиск (рис. 2 а).

Пірит виявлений майже у всіх типах геологічних утворень. В осадових породах пірит зустрічається у вигляді зерен і конкрецій, наприклад, у чорних глинистих сланцях, вугіллях і вапняках. Відомі осадові породи, що складаються переважно з піриту й кременю. Часто утворює псевдоморфози по викопній деревині й амонітах.

Пірит – одне з головних джерел одержання сірки (поряд із самородною сіркою). Пірит у вигляді зерен і кристалів розповсюджений у метаморфічних сланцях і інших залізовмісних метаморфічних породах. Родовища піриту розробляють переважно для витягу домішок, що утримуються в ньому: золота, кобальту, нікелю, міді. У деяких богатих піритом родовищах утримується уран. Якщо нікелю в мінералі більше, ніж заліза, його називають браволітом. Окислюючись, пірит переходить у лімоніт, тому сховані родовища піриту можна виявити за лімонітними (залізними) капелюхами на поверхні [10].

Відомо, що пірит застосовується як активна речовина твердотілих хімічних джерел струму. Дані твердотілі елементи одержують за допомогою методів вакуумного напилювання речовини. Вакуумно-термічний метод одержання матеріалу заснований на випарі речовини в об'ємі, який відкачали до певного значення вакууму. Ця речовина конденсується на підкладку.

Метод вакуумно-термічного напилювання реалізується за допомогою спеціальних вакуумних установок періодичної, напівбезперервної і безперервної дії, на яких можна наносити різні за складом й властивостям шари з різних джерел у єдиному технологічному циклі. При цьому виключається вплив повітря на кожний нанесений шар, тобто запобігається можливість окислювання, а також підвищується продуктивність за рахунок зменшення циклів відкачування робочих камер. Тому що пірит зазвичай розглядається в геології й хімії (він входить до складу мінералів і руд, з нього одержують сірчану кислоту), величезний інтерес становить можливість його вивчення з погляду тонкоплівкових матеріалів.

Лабораторний синтез цього природного мінералу пов'язаний із його використанням у літєвих джерелах струму на основі апротонних (безводних) електролітів. Цей вибір обумовлений високою питомою ємністю FeS_2 і його дешевизною порівняно з іншими твердофазними окислювачами. Він широко використовується в промисловості для одержання первинних і вторинних джерел струму.

Вихідний матеріал пірит перед нанесенням на підкладку VDS-методом подрібнювався.

Одержання тонких плівок складу FeS_2 VDS-методом визначається послідовним впливом ряду складних фізико-хімічних процесів, що включають у себе:

- Випар вихідних матеріалів покриття;
- напружене масоперенесення у вигляді потоку атомів або іонів матеріалу покриття на поверхню основи;
- зіткнення потоку з поверхнею підкладки й наступну адсорбцію атомів або іонів на ній;
- поверхневу дифузію атомів до місць кращого утворення зародків покриття;
- ріст зародків до зрощення їх границь у суцільну плівку;
- ріст суцільної плівки й утворення покриття необхідної товщини.

Використання FeS_2 у джерелах струму відкриває широкі перспективи. В останні роки з'явився значний інтерес до використання в джерелах струму природного піриту як катодного матеріалу.

Електрохімічні показники електродів на основі сульфідів заліза досліджувалися досить широко. Наразі літєві елементи, що використовуються як первинні джерела струму й акумулятори, вийшли на рівень промислового виробництва.

Література

1. Блейкмор Дж. Физика твёрдого тела. – М. : Металлургия, 1972. – 488 с.
2. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твёрдого тела. – М. : Мир, 1969. – 558 с.
3. Васильев Д. М. Физическая кристаллография. – М. : Металлургия, 1972. – 280 с.
4. Мейер Х. Физико-химическая кристаллография. – М. : Металлургия, 1972. – 480 с.

5. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. – Л. : Наука, 1972. – 424 с.
6. Физическое металловедение. В 3 т. / Под ред. Канна Р. У., Хаазена П.: Пер. с англ.- М. : Metallurgia, 1987. – Т.1 – 640 с., т. 2 – 624 с., т. 3 – 663 с.
7. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М. : Мир, 1967.
8. Лившиц Б. Г. Металлография. М. : Metallurgizdat, 1963. – 368 с.
9. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. В 2 томах, т. 2. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 1487 с.
10. Штейнберг С. С. Металловедение. М. : Metallurgizdat, 1961.