

新型超铁(VI)电池正极材料的制备及性能研究*

杨红平 王先友 汪形艳 黄伟国 罗旭芳 卓海涛

(湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要 研究了高铁酸钾和高铁酸钡在 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的溶解度和稳定性, 发现随着温度升高, 高铁酸盐溶解度逐渐增大, 稳定性迅速下降; 并用红外光谱 (IR)、X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 对其结构进行了测试, 发现所合成的高铁酸盐具有空间群为 $D_{2h}(Pnma)$ 的正交晶系结构, 由粒径为 $50 \sim 165 \text{ nm}$ 的纳米-亚微米级粒子组成. 用两种高铁酸盐材料制备 Zn-超铁电池, 放电试验结果表明 Zn-BaFeO₄ 电池比 Zn-K₂FeO₄ 电池放电电位平台高 $170 \sim 220 \text{ mV}$, 放电容量高一倍.

关键词: 高铁酸盐, 结构测试, 稳定性, 溶解度, 正极材料, 超铁电池

中图分类号: O646

由于 Fe(VI) 化合物不稳定, 极易分解^[1], 因此对它的应用研究除有机化学中用作氧化剂, 环境保护中利用 Fe(VI) 的强氧化性及还原产物 Fe(III) 的水解产物的絮凝效果而用作污水处理剂外, 其它方面的研究报导较少. 1999 年 Licht 等^[2]发现 Fe(VI) 化合物能取代碱性 Zn-MnO₂ 中的 MnO₂ 作为电池的正极材料, 并发明了超铁(VI) 电池. 由于 Fe(VI) 化合物在电极反应中发生 3 电子放电, 因而超铁(VI) 电池具有较高的理论比容量. 此外, 超铁(VI) 电池具有较平坦的放电平台, 放电产物 Fe₂O₃ 清洁无污染, 所以用高铁酸盐作正极材料的新型超铁电池被称为新一代“绿色”环保电池.

近年来关于超铁电池及其电极材料 Fe(VI) 化合物制备的研究引起了广泛的关注^[1-7]. 目前用于超铁电池的高铁酸盐电极材料有 K₂FeO₄、BaFeO₄、SrFeO₄、Li₂FeO₄ 等, 但制备时高铁酸盐产率低, 而且在电解液中的稳定性问题始终未能很好地解决, 所以至今尚未见到性能良好的超铁电池报导.

本文探讨了高铁酸盐在电解液中的稳定性及其与温度的关系, 并比较了 Zn-BaFeO₄ 电池及 Zn-K₂FeO₄ 电池的放电性能.

1 实验方法

1.1 高铁酸盐的稳定性测试

用次氯酸盐氧化法制备高铁酸钾, 再通过高铁

酸钾与钡盐置换制备高铁酸钡. 高铁酸钾在 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的稳定性通过 721 型分光光度计测定溶液透光率的变化而确定; 固体高铁酸钡在不同温度下的稳定性用三氯化铬-硫酸亚铁铵反滴定法^[5]测定.

1.2 高铁酸盐溶解度的测试

用 721 型分光光度计测定高铁酸盐在 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中达到饱和时溶液中高铁酸根离子的含量, 从而确定高铁酸盐在碱性溶液中的溶解度.

1.3 高铁酸盐的结构测试

用 Perkin-Elmer Spectrum I 型傅立叶变换红外光谱仪测定高铁酸盐的红外光谱 (KBr 粉末压片法); 日本理学 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪 (Cu K α , 波长 0.154056 nm , 石墨单色器, 管流 100 mA , 管压 50 kV) 测试高铁酸盐的结构; Hitachi X-650 扫描电镜测定高铁酸盐样品的形貌.

1.4 Zn-BaFeO₄ 及 Zn-K₂FeO₄ 电池的制备及性能检测

将高铁酸盐、导电剂、添加剂按一定比例混合均匀, 用自制模具将材料压入 AAA 型电池壳中, 注入隔膜、锌膏, 组装成 Zn-超铁电池. 用 BS-9300SM 电池性能检测仪 (广州擎天公司) 恒电流放电, 放电电流为 10 mA , 终止电压为 0.8 V , 放电的环境温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

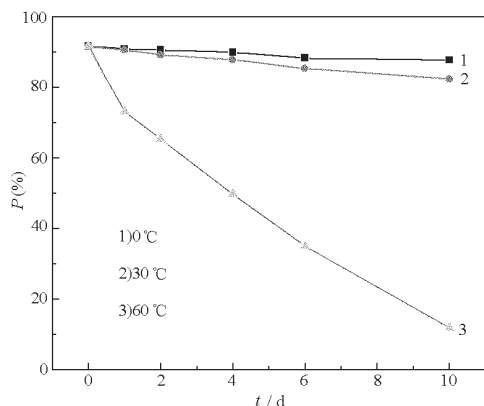


图1 不同温度下 BaFeO_4 纯度 (P) 随贮存时间的变化

Fig. 1 Changes of BaFeO_4 purity (P) with reserving time at different temperatures

2 结果与讨论

2.1 高铁酸盐稳定性的测试

将相同纯度的 BaFeO_4 分别置于 0、30、60 °C 的温度下密封保存,测定其纯度随时间的变化,测定结果如图 1 所示。

从图 1 可见, BaFeO_4 产品的稳定性随着温度的升高而降低。低温时,产品相对较稳定,其分解速率缓慢,特别是 0 °C 时,经过 10 天的放置,其分解率仅为 3.83%;而较高温下,尤其是温度超过 40 °C 时,其分解速率显著加快;在 60 °C 下,10 天后,其分解率高达 86.56%。

电池在储藏和充、放电时,其温度一般在 20 ~ 60 °C 之间变化,由于碱性电池的电解液通常为 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH,因此图 2 比较了高铁酸钾在 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中 20、40、60 °C 的分解趋势。

由于透光率可间接反应溶液浓度的变化,浓度

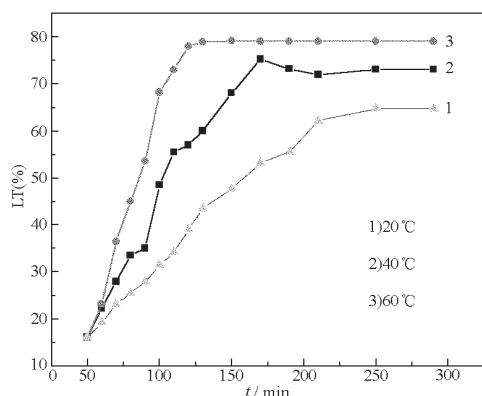


图2 K_2FeO_4 溶液在不同温度下透光率 (LT) 随时间的变化

Fig. 2 Changes of light transmittance (LT) of K_2FeO_4 solution with time at different temperatures

表 1 不同温度下 BaFeO_4 、 K_2FeO_4 在 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的溶解度 (S)

Table 1 The solubility (S) of BaFeO_4 、 K_2FeO_4 in $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	$10^4 S (\text{BaFeO}_4) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^3 S (\text{K}_2\text{FeO}_4) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
0	6.207	8.294
25	9.273	1.809
40	31.25	37.53
60	73.14	72.13

愈小,透光率愈大,因此在 $\text{LT} - t$ 曲线上,斜率越大,表明分解速度越快。从图 2 可见,在 KOH 溶液中,随溶液温度的升高, K_2FeO_4 分解速度加快。因此,如果用高铁酸钾作电池正极材料,则不宜高温使用,否则将加速高铁酸盐的分解,从而影响电池的性能。

2.2 高铁酸盐在碱液中的溶解度测试

高铁酸盐的溶解度是影响超铁(VI)电池性能的重要因素,因为溶解在电解液中的微量六价铁将与负极锌膏形成腐蚀原电池,引起电池自放电;此外,放电产物吸附在隔膜上,使电池内阻增大,将阻止电池的进一步放电。因此高铁酸盐在电解液中的溶解度对电池放电性能有很大影响。 K_2FeO_4 、 BaFeO_4 在 0、25、40、60 °C 的温度下在 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的溶解度见表 1。

由表 1 可以看出,高铁酸盐溶解度随温度升高而逐渐增大, BaFeO_4 在 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中的溶解度比同条件下 K_2FeO_4 的溶解度小一个数量级,可见 BaFeO_4 比 K_2FeO_4 具有更高的稳定性,因此以

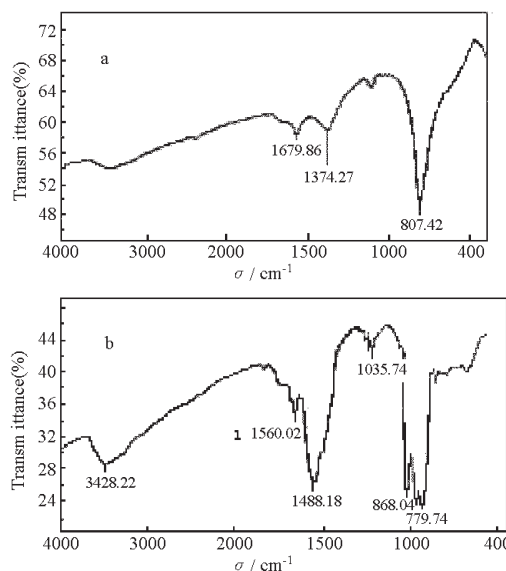
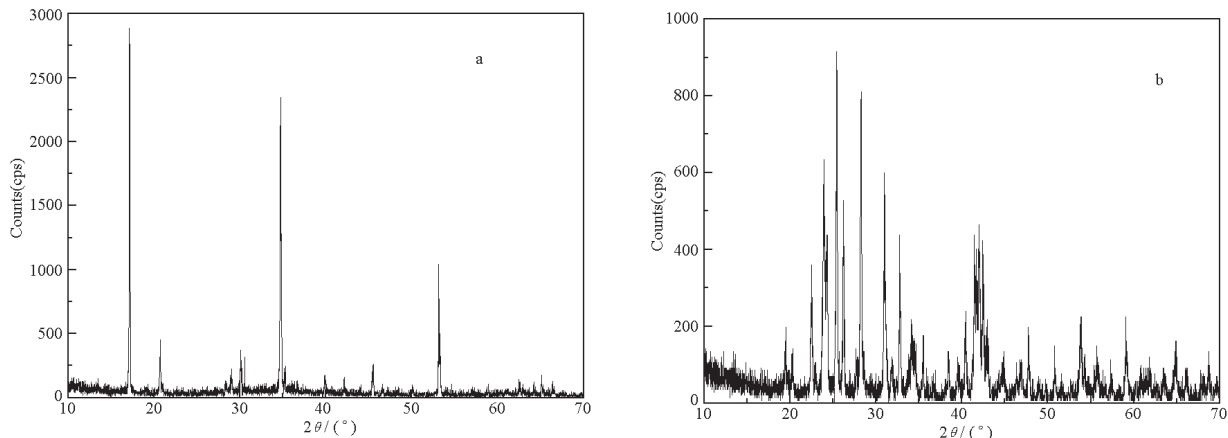


图3 K_2FeO_4 (a)及 BaFeO_4 (b)的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of K_2FeO_4 (a) and BaFeO_4 (b)

图4 K_2FeO_4 (a)及 $BaFeO_4$ (b)的 X 射线衍射图Fig. 4 XRD patterns of K_2FeO_4 (a) and $BaFeO_4$ (b)

$BaFeO_4$ 为正极材料的电池应具有更好的放电性能.

2.3 高铁酸盐的结构分析

K_2FeO_4 、 $BaFeO_4$ 的红光外谱见图 3. 六价铁离子具有四面体结构, 属 T_d 点群, 有两个三重简并振动具有红外活性, 并在 800 cm^{-1} 左右产生两个基频谱带, 对称伸缩振动则不具有红外活性. 但是 K_2FeO_4 的阴离子对称性不及 T_d , 而近似 C_3 点群, 其 IR 谱偏离 T_d 较严重, 在 807 cm^{-1} 出现一个单峰(图 3a); $BaFeO_4$ 则偏离 T_d 更严重, 基频谱带中没有出现三重简并而是三个分开的峰, 即在 779 、 815 、 868 cm^{-1} 出现三个单峰(图 3b). 这与文献报导纯 K_2FeO_4 和 $BaFeO_4$ 的 IR 谱图一致^[5].

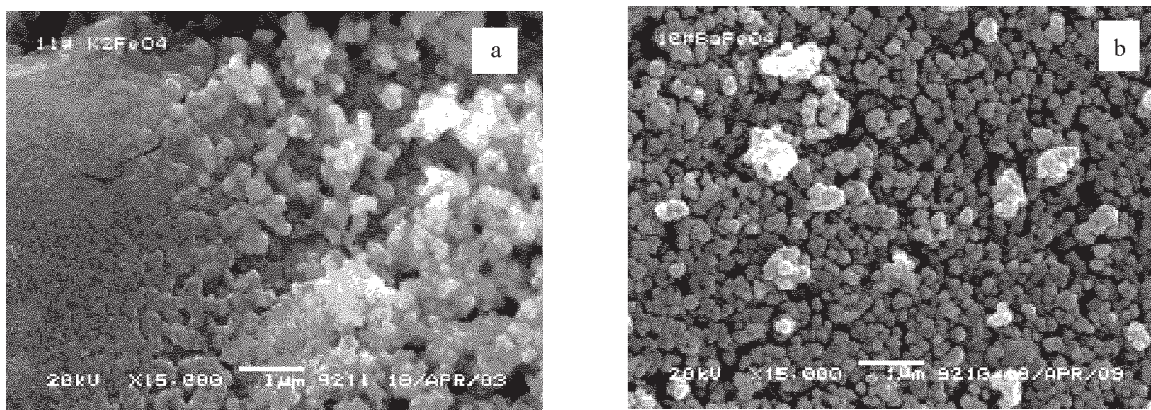
图 4 是 K_2FeO_4 和 $BaFeO_4$ 的 X 射线衍射图. 从图 4 可见, 本研究所制备的 K_2FeO_4 和 $BaFeO_4$ 的 XRD 图与文献 [7] 报导基本一致, 表明本研究合成的 K_2FeO_4 和 $BaFeO_4$ 与 Licht 等^[7] 报导的空间群为 $D_{2h}(Pnma)$ 的正交晶系铁酸盐一致. 并且图 4(a) 中 K_2FeO_4 的 XRD 谱图的衍射峰比图 4(b) 中

$BaFeO_4$ 的更尖锐. 根据 Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda / B_{1/2}\cos\theta$ (其中 D 为粒径, λ 为波长, $B_{1/2}$ 为半峰宽值, θ 为 XRD 衍射角, 可以计算 $BaFeO_4$ 的粒径为 $50 \sim 150\text{ nm}$, K_2FeO_4 的粒径为 $65 \sim 165\text{ nm}$, 粒子尺寸明显小于 Licht 等^[7] 报导的 $35 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$.

图 5 是 K_2FeO_4 和 $BaFeO_4$ 的 SEM 照片, 从 SEM 照片可见, K_2FeO_4 和 $BaFeO_4$ 都是由粒径均匀的纳米到亚微米级粒子组成, 粒子的大小与 Schereer 公式计算的结果相一致.

2.4 超铁电池性能测试

Zn-超铁电池 10 mA 恒流放电曲线如图 6 所示. 从图 6 可见, K_2FeO_4 和 $BaFeO_4$ 组成的 Zn-超铁电池具有几乎相同的开路电压, 然而, $BaFeO_4$ 的放电电压平台平稳, K_2FeO_4 的放电电压平台分几段, 初始时与 $BaFeO_4$ 的相近, 但随着放电时间延长, 放电电压降到第二个平台区, 电压降低约 $170 \sim 200\text{ mV}$. Zn- K_2FeO_4 电池的放电时间约为 17 h , 而 Zn- $BaFeO_4$ 电池的放电时间达到 33 h .

图5 K_2FeO_4 (a)及 $BaFeO_4$ (b)的 SEM 照片Fig. 5 Scanning electron micrographs of K_2FeO_4 (a) and $BaFeO_4$ (b)

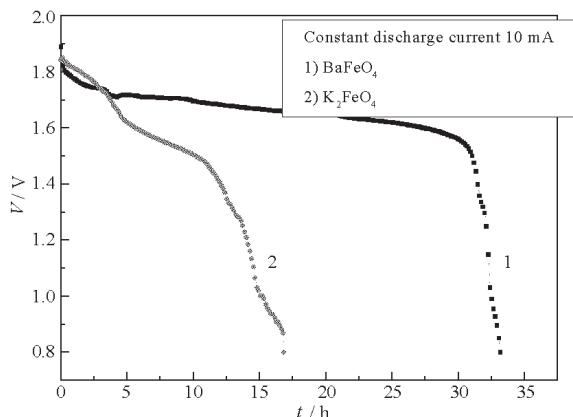


图6 Zn-BaFeO₄及Zn-K₂FeO₄电池的放电曲线

Fig. 6 Constant current discharge curve of Zinc-super iron (VI) battery

Zn-K₂FeO₄和Zn-BaFeO₄电池同为Zn-高铁酸盐超铁电池,Zn-K₂FeO₄电池出现两个放电电压平台,两种电池放电容量相差较大的原因与K₂FeO₄的低稳定性和大溶解度有关.由于K₂FeO₄不稳定,容易分解为Fe₂O₃,从而导致电池内阻增大;并且由于K₂FeO₄在电解液中的溶解度大于BaFeO₄的溶解度,溶解在电解液中的FeO₄²⁻扩散到负极,与锌膏反应导致电池自放电,自放电产物Fe(OH)₃、Fe₂O₃吸附在隔膜上导致电池内阻增大.这样既影响电池放电容量,同时放电电压迅速下降出现第二个平台.因此,以高铁酸钡为正极材料的超铁电池具有更高、更长的放电电位平台,相比高铁酸钾为正极材料的超铁电池具有更大的放电容量.

3 结论

本文制备的K₂FeO₄和BaFeO₄是由50~165nm的纳米~亚微米级粒子组成,具有空间群结构为D_{2h}(Pnma)的正交晶系结构.高铁酸盐产品在低温环境中具有较好的稳定性,随着温度升高,其稳定性下降.在碱性溶液中,高铁酸盐的溶解度随温度升高而增大,但BaFeO₄的溶解度比K₂FeO₄小一个数量级.Zn-BaFeO₄和Zn-K₂FeO₄电池的放电结果表明,前者的放电电位平台比后者高170~220mV,放电容量比后者高一倍,因而,BaFeO₄比K₂FeO₄更适合作为超铁电池的正极材料.

References

- Jiang, H. Q.; Jin, S. Z.; Wang, P. *Industrial Water Treatment*, **2001**, **21**(2): 4 [姜洪泉,金世洲,王鹏.工业水处理(*Gongye Shui Chuli*), **2001**, **21**(2): 4]
- Licht, S.; Wang, B. H.; Ghosh, S. *Science*, **1999**, **285**: 1039
- Wu, C. X.; Xia, T.; Wang, J. Q. *Chinese J. Power Sources*, **2002**, **26**(5): 360 [武彩霞,夏天,汪继强.电源技术(*Dianyuan Jishu*), **2002**, **26**(5): 360]
- Licht, S.; Naschitz, V.; Ghosh, S.; Lin, L. *Journal of Electrochemistry Communications*, **2001**, **3**: 340
- Licht, S.; Naschitz, V.; Liu, B.; Halperin, N.; Halperin, L.; Rozen, D. *Journal of Power Source*, **2001**, **99**: 7
- Jia, H. D.; Yang, X. L.; Yang, Y.; Gao, Y. F. *Chinese J. Anal. Chem.*, **1999**, **27**(5): 617 [贾汉东,杨新玲,杨勇,高玉峰.分析化学(*Fenxi Huaxue*), **1999**, **27**(5): 617]
- Licht, S.; Naschitz, V.; Halperin, L.; Halperin, N.; Lin, L.; Chen, J. J.; Ghosh, S.; Liu, B. *Journal of Power Source*, **2001**, **101**: 167

Preparation and Performance of Electrode Materials for Super-iron (VI) Battery*

Yang Hong-Ping Wang Xian-You Wang Xing-Yan Huang Wei-Guo Luo Xu-Fang Zhuo Hai-Tao
(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract The solubility and stability of potassium ferrate(VI) and barium ferrate(VI) in 7 mol·L⁻¹ KOH solution were investigated. It was found that the solubility of ferrates(VI) compounds increased and the stability decreased with increasing temperature. The structures and morphology of the potassium ferrate and barium ferrate were examined by IR, XRD and SEM, and the results showed that they were orthorhombic crystal with space group D_{2h}(Pnma) and consisted of sub-micron to nanometer particles(50~165nm). The discharge results of Zn-BaFeO₄ and Zn-K₂FeO₄ batteries displayed that the former has a double discharge capacity than the latter, and the discharge voltage plateau of the former is 170~220mV higher than that of the latter.

Keywords: Ferrates, Structure examination, Stability, Solubility, Positive electrode material, Super-iron battery