

高铁酸盐电池材料与应用进展

董全峰, 金明钢, 尤金跨, 林祖赓

(厦大宝龙电池研究所 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要:介绍了高铁酸盐的研究发展概况。结合高铁酸盐在水溶液体系和非水溶液体系电池中的应用, 对其作为一种新型正极材料的电化学特性进行了讨论。

关键词:高铁酸盐; 正极材料; 电池

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2002)S1-0011-03

The applied development of ferrate used as cathode materials

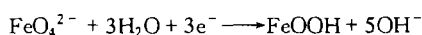
DONG Quan-feng, JIN Ming-gang, YOU Jin-kua, LIN Zu-geng

(Xiamen Univ-Powerlong Battery Institute, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: The recent development survey of ferrate was reviewed especially as cathode materials in batteries. The application as active materials in aqueous and non-aqueous battery system was presented. It was shown that the ferrate could be used as cathode active material in alkaline Zn/ferrate(VI), MH/ferrate(VI) and lithium batteries and possessing of higher capacity than Zn/MnO₂ and Li/LiMn₂O₄ batteries respectively. However the stability of these batteries was not satisfactory due to the characteristics of ferrate. It would be key work to improve the stability of ferrate ongoing process.

Key words: ferrate; cathode material; battery

早在 1841 年 Fremy^[1]就开始尝试合成高铁酸钾, 但当时人们认为高铁酸盐系列化合物不稳定而没有给予足够的重视, 其应用也仅限于作为一种氧化剂。一个时期对它的研究主要是集中在关于结构、谱学特性及热力学性质等方面^[2~8], 直到 1998 年, 以色列理工学院的 Stuart Licht^[9]教授领导的研究小组首次提出这类化合物可以作为电池的正极材料, 并开展了相关的研究工作。高铁酸盐系列化合物由于在放电过程中涉及 3 电子转移, 因而具有较高的比容量。在水溶液体系中, 其电极反应为:



据此, 我们可知, K₂FeO₄ 的理论比容量为 406mAh/g; Na₂FeO₄ 为 485mAh/g; Li₂FeO₄ 为 601 mAh/g; SrFeO₄ 为 388 mAh/g; MgFeO₄ 为 558 mAh/g; CaFeO₄ 为 503 mAh/g; BaFeO₄ 为 313 mAh/g; ZnFeO₄ 为 434 mAh/g。

尽管在我国也有对高铁酸盐的研究, 如有人曾对高铁酸钾的结构, 热分解及动力学性质进行了研究^[10~11], 也有人将高铁酸盐复合药剂除污染效能进行了研究^[12]等, 但作为电池上的应用探索尚缺乏研究。

1 高铁酸盐的合成

高铁酸盐的制备方法主要有化学氧化法和电化学氧化法^[15~23], 其中化学法又可分为湿法和干法。湿法即通过次氯酸盐或次溴酸盐氧化铁的 3 价化合物而实现; 干法是一种在高温下的固相反应方法, 即通过加热铁化合物和硝酸钾或过氧化物的混合物来完成; 电化学法是在浓碱溶液中, 以金属铁或铁的氧化物为阳极, 通过在电极上施加一个合适的正电位将其氧化, 再经过纯化、结晶和表面处理而得到产品。在这 3 种方法中, 湿法相对成熟, 产率及纯度较高, 但操作过程复杂; 电解法操作简单, 原材料消耗少, 但由于析氧副反应的不可避免, 导致电

作者简介:

董全峰(1964-), 男, 河南人, 厦门大学副教授, 研究方向: 化学电源; Email: dongquanfeng@sohu.com

金明钢(1968-), 男, 重庆人, 厦大宝龙电池研究所博士, 研究方向: 化学电源; Email: mgjin@263.net

尤金跨(1940-), 男, 福建人, 厦门大学副教授, 研究方向: 化学电源; Email: jkyou@xmu.edu.cn

林祖赓(1934-), 男, 福建人, 厦门大学教授, 博士生导师, 研究方向: 化学电源。 Email: zglin@xmu.edu.cn

流效率低,因此,电力消耗大,且副产物多;干法的纯度较高,但需要高温条件,而且产率较低。

一般来讲,高铁酸盐系列化合物的制备是首先合成高铁酸钾,然后再由高铁酸钾制备其它的高铁酸盐化合物。

2 高铁酸盐在水溶液体系电池中的应用

2.1 取代锌锰电池中的 MnO_2 作正极材料

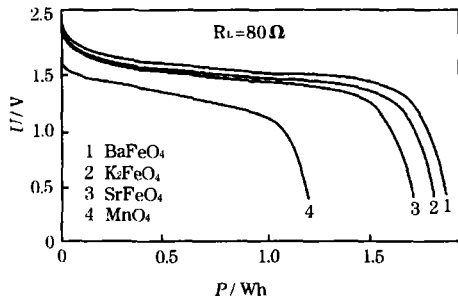


图 1 Zn/高铁酸盐 AAA 型电池放电曲线

Fig. 1 Discharge curves of Fe(VI) ferrate-Zn AAA cells

锌锰电池是人们最广泛使用的一种电池,因此二氧化锰是消耗量最大的阴极材料,20世纪70年代后期,优质天然放电锰粉资源便日趋枯竭,质量亦逐步下降。故又开发了电解二氧化锰(EMD)、化学二氧化锰(CMD)等,使生产成本大幅度上升,并且资源亦有限。在碱性锌锰电池中,我们分别用新合成的 $BaFeO_4$ 、 $SrFeO_4$ 、 $CaFeO_4$ 等取代碱性锌锰电池中的 MnO_2 作正极材料,饱和 KOH 溶液作电解质溶液,锌膏作负极组成 AAA 型电池进行测试,并与 AAA 锌锰电池进行了对比,图 1 是其在 80Ω 负载下的放电曲线。

与 MnO_2 相比,高铁酸盐有较高的放电电位平台,能量比锌锰电池高出 30% 左右。

实验还对几种高铁酸盐的大电流输出能力进行了比较,发现 $BaFeO_4$ 具有优良的大电流输出性能。图 2 是 $BaFeO_4$ 和 MnO_2 分别做正极时,在 3Ω 负载下的放电曲线。

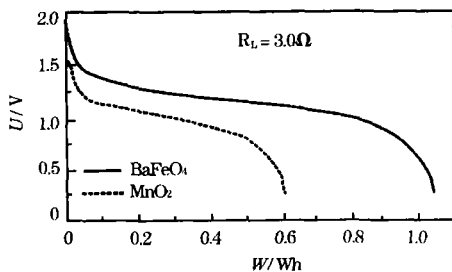


图 2 Zn/ $BaFeO_4$ 和 Zn/ MnO_2 的 AAA 型电池放电曲线

Fig. 2 Discharge curves of $BaFeO_4$ -Zn, MnO_2 -Zn AAA cells

需要指出,上述材料都是在组成电池后立即放电的结果,如果贮存一段时间,发现电池的容量衰减幅度较大,说明材料在稳定性方面还存在许多尚待解决的问题。

2.2 替代 MH/Ni 电池中的氢氧化镍作正极

在几种高铁酸盐化合物中, K_2FeO_4 的晶体结构,与 K_2SO_4 、 K_2CrO_4 、 K_2MnO_4 同晶型,为四面体结构,性能最稳定。用 K_2FeO_4 作活性材料,加 10% 的石墨作导电剂,取代 MH/Ni 电

池中的氢氧化镍作正极组成 17mAh 的扣式电池进行性能测试,0.5C 充电,0.2C 放电,60% DOD,充电容量与放电容量之比为 125%。图 3 是其容量和循环周数的关系曲线,在循环 200 周后,容量损失约 15%。

仍需指出,这种电池体系自放电率较大,深度充放电性能较差。

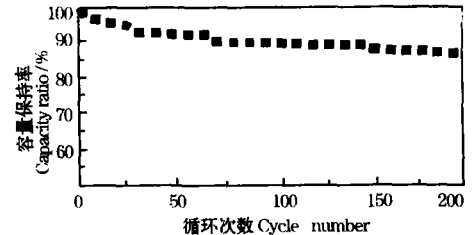


图 3 MH/ K_2FeO_4 扣式电池的循环容量曲线

Fig. 3 Capacity ratio and cycles of Fe(VI) ferrate-MH button cells

3 在非水溶液体系电池中的应用

有两个重要的原因使得高铁酸盐在水溶液体系电池中的应用不能得以有效的实施,一是由于高铁酸盐在水溶液体系不稳定,二是有些高铁酸盐在水溶液体系中的溶解度太大。因此,考虑在非水溶液体系中使用是一个值得探索的路子。我们分别用 $BaFeO_4$ 、 K_2FeO_4 作活性材料,加 10% 的导电剂,10% 的粘合剂和 5% 的添加剂做成正极膜,金属锂片为负极,1mol/L $LiPF_6/EC + DMC$ 作为电解质溶液,以聚丙烯微孔膜作隔膜组成容量为 6mAh 的扣式锂电池,开路电压 3.6V,0.1C 放电。图 4 是其放电曲线,在放电截止电位为 2V 时,材料比容量约 300mAh/g。

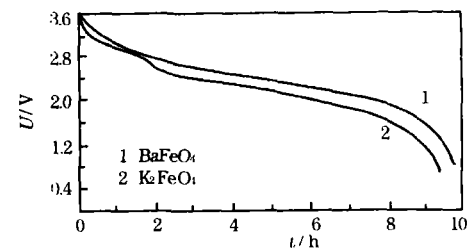


图 4 锂高铁酸盐扣式电池放电曲线

Fig. 4 Discharge curves of Li-Fe(VI) ferrate button cells

结果表明,在非水溶液体系中,高铁酸盐稳定性明显改善。但在锂电池中,正极材料的利用率较低,最好的才能达到 70%,高倍率放电性能差,由图 4 还可以看出,在 0.1C 放电时,电池仍表现出较大的极化,有待对有机电解质体系进一步研究。

4 结束语

把高铁酸盐作为电池活性材料的研究才有 2~3 年的时间,已经出现了不少令人振奋的研究成果。随着人们对绿色化学电源需求的日益扩大和现有电极材料资源的日益萎缩,高铁酸盐系列化合物有可能成为一个重要的换代产品。目前,这类化合物存在的最主要的问题是稳定性,由于材料不稳定,使电池不能长期贮存。所以,改善材料的稳定性是一项重要的任务。

现在,一些研究者采用包覆、掺杂、改变合成方法等措施来提高材料的稳定性。另一方面,还要对电解质溶液体系做深入的研究,如电解质溶液与活性材料的匹配,电解质溶液的浓度对活性材料的影响等。再者,对高铁酸盐需要进行更深入的研究,包括合成方法及条件,热力学性质,结构,分解反应动力学等,以便从根本上找出改善材料稳定性的办法。

参考文献:

- [1] Fremy E C R. Preparation of potassium ferrate(VI) in alkaline solutions[J]. Acad Sci Paris, 1841, 12:23.
- [2] Rolfeh H. Inorg Chem, 1979, 18(10):2786.
- [3] Martin L Hoppe, Acta Cryst, 1982, B38:2 237.
- [4] Harold Golf, PB-238057, 1974, 31.
- [5] Griffit W P. J Chem Soc A, 1996:1 467.
- [6] Audette R J. Inorg Chem, 1972, 11(8).
- [7] Henry J. Hrostowski, Allen B Scott. The magnetic susceptibility of potassium ferrate[J]. J Chem Phys, 1950, 18:105-107.
- [8] Robert H, Wood. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80:2 038.
- [9] Stuart Licht, Baohui Wang, Susana Ghosh. Energetic iron(VI) chemistry. The super-iron battery[J]. Science, 1999, 285(13):1 039-1 042.
- [10] JIN Shi-xiong(金世雄), ZHANG Hua(张华). 高铁酸离子阳极形成动力学[J]. Applied Chemistry(应用化学), 1988, 5(3):86-88.
- [11] JIANG Feng-sheng(蒋凤生), FENG Chang-chun(冯长春). 高铁酸钾热分解的研究[J]. Chinese J Inorg Chem(无机化学学报), 1990, 6(2):136-140.
- [12] QU Jiu-hui(曲久辉). 高铁酸盐的多功能水处理效果及其应用展望[J]. China Water&Waste Water(中国给水排水), 1997, 13(3):21-24.
- [13] Hrostowski, Scott. Synthesizing ferrate from ferric compounds by ox-

idation[J]. J Chem Physics, 1950, 18:105.

- [14] Thompson G W, Ockerman L T, Schreyer J M. Preparation and purification of potassium ferrate(VI)[J]. J Am Chem Soc, 1951, 73:1 379-1 381.
- [15] Willis D H, Riley J T. Electrochemical production of ferrate(VI) using alternating current superimposed on the direct current[J]. Inorg Chim Acta, 1974, 8:177-183.
- [16] Dionis E, Sunko. Ferrate(VI) formation by hydrogen peroxide in presence of ethylenediaminetetraacetate[J]. J Am Chem Soc, 1961, 83:2 777.
- [17] Grube G, Gmelin H. Stability of the ferrate(VI) ion in aqueous solution[J]. Elektrochem, 1920, 26:153.
- [18] Venkatadri A S, Bauer H H, Wagner W F. Potentiostatic anodic synthesis of ferrate(VI)[J]. J Electrochem Soc, 1974, 121(2):249-250.
- [19] Bouzek K, Rousar I. Current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions[J]. J Appl Electrochem, 1996, 26:919-923.
- [20] Bouzek K, Rousar I. Current efficiency during anodic dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions[J]. J Appl Electrochem, 1993, 23:1 317-1 322.
- [21] Demvor A, Pletcher D. Electrochemical generation of ferrate(VI): Influence of anode composition[J]. J Appl Electrochem, 1996, 26:823-827.
- [22] Bouzek K, Rousar I, Bergman H, et al. The cyclic voltammetric study of ferrate(VI) production[J]. J Electroanal Chem, 1997, 425:125-137.
- [23] Schreyer J M, Thompson G W, Ockerman T. Ferrate oxidimetry: oxidation of arsenite with potassium ferrate(VI)[J]. Anal Chem, 1950, 22(5):691-692.

收稿日期:2002-04-16

欢迎订阅 2002 年《**电池**》杂志、欢迎订阅 2002 年《**电池**》杂志、欢迎订阅 2002 年《**电池**》杂志

32 年精心打造的品牌 荣获“国家期刊奖”的刊物——《**电池**》

订阅《**电池**》杂志

你可以跨月、跨季、跨年、跨世纪!

订阅《**电池**》杂志

你可以写信、打电话、发传真、发电子邮件!

无论何时何地,《**电池**》都将满足您对电池新知识的渴望与追求!

欢迎索取订单:湖南长沙市仰天湖新村 1 号,410015 联系人:李胜,彭丰华

Tel:0731-5141901 Fax:0731-5171922 E-mail:dianchi@cs.hn.cn www.batterypub.com

欢迎订阅 2002 年《**电池**》杂志、欢迎订阅 2002 年《**电池**》杂志、欢迎订阅 2002 年《**电池**》杂志