

# 不同电极基体对 $K_2FeO_4$ 充放电循环性能的影响

杨 卫 华

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要** 采用三电极体系研究银网、铂网和泡沫镍等不同电极基体的阳极极化行为, 探讨不同电极基体对  $K_2FeO_4$  电极充放电性能的影响规律. 结果表明,  $K_2FeO_4$  具有一定的可充性, 但其充放电性能与电极基体的析氧电位有很大关系. 电极基体的析氧电位低于  $K_2FeO_4$  的氧化还原电位时,  $K_2FeO_4$  电极基本充不上电; 而当电极基体的析氧电位与  $K_2FeO_4$  的氧化还原电位相近,  $K_2FeO_4$  电极只能部分充电.

**关键词**  $K_2FeO_4$ , 阳极极化, 充放电性能, 电极基体

**中图分类号** O 646.54

**文献标识码** A

高铁化合物在酸性和碱性介质中均有强氧化性, 它最早是用作一种非氯型高效的水处理剂和氧化剂<sup>[1,2]</sup>. 1999 年, Licht 等<sup>[3]</sup>发现高铁化合物可以三电子放电, 认为高铁化合物具有较高的理论电化学容量、较长的放电平台和放电产物无污染等优点. 国内外的一些学者竞相研究高铁电池, 并取得了一定的研究成果<sup>[3~5]</sup>. Licht 等<sup>[3]</sup>曾用正极为  $K_2FeO_4$ 、负极为储氢合金的扣式电池, 研究了  $K_2FeO_4$  的充放电性能. 由于采用实际电池体系无法准确说明高铁电极的电化学行为, 本文采用三电极体系研究了  $K_2FeO_4$  在不同电极基体上的充放电循环性能, 并对实验现象进行了解释.

## 1 实验部分

### 1.1 $K_2FeO_4$ 的合成及电极制作

采用文[2]方法, 将  $Cl_2$  通入一定浓度的  $KOH$  溶液中, 用生成的  $KClO$  氧化  $Fe(NO_3)_3$  来制备  $K_2FeO_4$ , 样品纯度为 98.9%. 实验过程中所用药品均为分析纯, 溶液均用除去  $CO_2$  的去离子水配制. 将 0.1 g  $K_2FeO_4$ , 0.03 g 膨化石墨和 1 滴饱和  $KOH$  溶液混匀后, 涂在  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  的电极基体上, 用聚丙烯隔膜包好, 在 20 MPa 的压力下加压 5 min 后即可制得研究电极. 其中, 电极基体包括银网、泡沫镍和铂网等, 泡沫镍厚度为 1 mm, 泡沫镍上焊接镍条作极耳; 铂网上焊接铂条, 铂条上端又焊接镍条, 铂条和镍条的连接处用塑封带封住.

### 1.2 电极的充放电性能测试

$K_2FeO_4$  电极的充放电性能测试采用三电极体系, 工作电极是  $K_2FeO_4$  电极, 对电极为铂片电极, 参比电极为  $Hg/HgO$  电极, 电解液为饱和  $KOH$  溶液. 放电性能测试仪器采用 Arbin BT-2000 测试仪, 测试温度为 25  $^{\circ}C$ .

### 1.3 电极基体的阳极极化曲线测试

极化曲线测试同样采用三电极体系法, 所用仪器为 EG & G 公司的 273 型恒电位/恒电流仪, 控制软件为 Powersuite. 银网、泡沫镍和铂网的极化曲线测试从 0.1 V 向正扫描, 直到出现明显析氧时为止, 扫描速度为  $1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**收稿日期** 2005-10-10

**作者简介** 杨卫华(1974-), 女, 讲师, 博士, 主要从事电化学及无机材料的研究. E-mail: xiujunx@hqu.edu.cn

**基金项目** 福建省自然科学基金资助项目(D0540003); 福建省青年科技人才创新基金资助项目(2004J034); 华侨大学科研基金资助项目(04BS207)

## 2 结果与讨论

### 2.1 一次放电行为

在研究银网、泡沫镍、铂网等 3 种电极材料对  $K_2FeO_4$  充放电循环性能的影响之前,我们先研究了  $K_2FeO_4$  在这 3 种电极基体上的一次放电行为. 表 1 列出相应的放电效率( $\eta$ )和放电平台电位( $V_m$ ) (放电电流  $I_1$  为 1.5 mA, 温度  $t$  为 25  $^{\circ}C$ ). 从表 1 可看出,  $K_2FeO_4$  在铂网上的放电效率明显高于前两者,导致这种现象的原因可能是因为  $K_2FeO_4$  的氧化还原电位较高(0.72 V, vs. SHE),容易将 Ag 和 Ni 分别氧化为  $Ag_2O$ ,  $AgO$  和  $NiOOH$ . 这种结果导致电极本身在放电之前已经消耗了一小部分  $K_2FeO_4$ ,而且这几种金属氧化物的导电性要低于相应的金属材料<sup>[4]</sup>. 另外,在电极表面生成的  $Fe_2O_3$  也阻碍电子的传递,以至于降低了  $K_2FeO_4$  的利用率. Pt 的氧化电位较高,不易被  $K_2FeO_4$  所氧化<sup>[6]</sup>.

表 1 不同电极料的一次放电行为

性能	银网	泡沫镍	铂网
$\eta/(\%)$	40.6	42.2	47.1
$V_m/mV$	236.3	228.7	231.6

### 2.2 阳极极化行为

不同电极基体对  $K_2FeO_4$  电极充放电性能的影响,如图 1 所示. 图 1 中的 Ag 极化曲线,在 0.35 V 处出现一个较小的氧化峰,而在 0.40 V 处出现一个较大的氧化峰. 这可能是表面的 Ag 被氧化成  $Ag_2O$

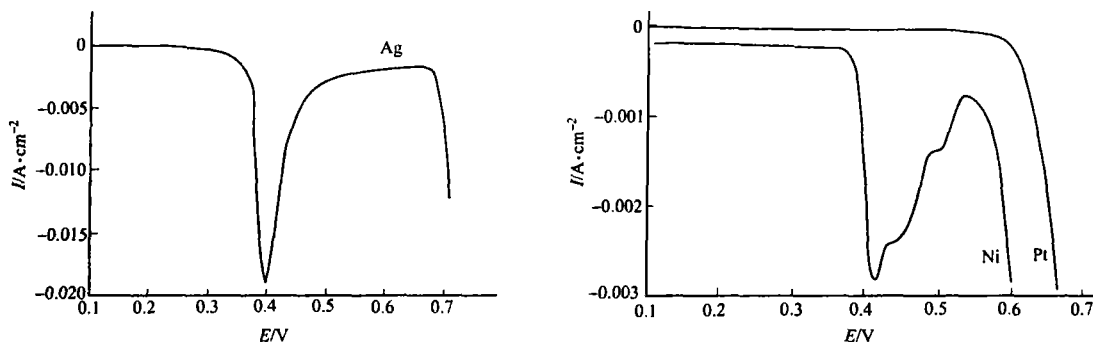
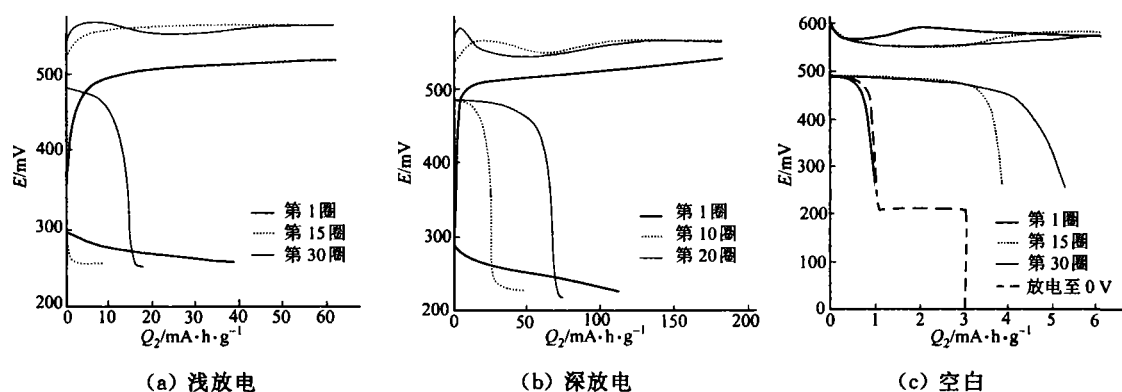


图 1 不同电极材料的阳极极化曲线

和  $AgO$ ,然后在 0.68 V 处开始析氧. 对于 Pt 电极,则直接在 0.60 V 处开始析氧,而对于 Ni 电极,在 0.41 V 处开始出现 Ni 的氧化峰, Ni 可能被氧化成  $NiOOH$ ,在 0.54 V 处开始析氧. 我们知道,在碱性环境中  $FeO_4^{2-}$  的氧化还原电位约为 0.72 V(vs. SHE),接近 0.622 V<sup>[3,6]</sup>. 也就是说,如果将  $Fe_2O_3$  充电氧化为  $FeO_4^{2-}$ ,则氧化电位应大于 0.622 V. 从以上结果可知,对于以泡沫镍为电极基体的  $K_2FeO_4$  电极,理论上根本充不上电,因为在约 0.54 V 开始析氧,不会发生  $Fe(III)$  的氧化反应. 对于以铂网为电极基体的  $K_2FeO_4$  电极,  $FeO_4^{2-}$  的氧化还原电位与  $O_2$  在 Pt 上的析出电位相近. 直接导致的结果是在  $K_2FeO_4$  电极充电时,一部分电可能用于  $Fe(III)$  的氧化,而很大一部分电则用于  $O_2$  的析出,这使得  $K_2FeO_4$  电极的充电效率降低. 对于以银网为电极基体的  $K_2FeO_4$  电极在充电时,先将 Ag 氧化,剩余的电再用于  $Fe(III)$  的氧化,充电时间越长,  $Fe(III)$  被氧化的量就越多,而且在放电过程中  $Ag_2O$  或  $AgO$  可能会参与  $K_2FeO_4$  的放电过程.

### 2.3 充放电循环性能

$K_2FeO_4$  在不同电极基体、不同放电深度时的充放电循环性能,如图 2 所示. 在图 2 中,放电电流为 1.5 mA,充电电流为 1.0 mA,其充电容量( $Q_1$ )为第 1 次放电容量( $Q_2$ )的 1.5 倍. 放电截止办法是放电电压截止(例如 20% DOD,其放电容量为一次放电容量的 20%时的放电电压),在充放电循环过程中,充电容量始终保持不变. 空白银网的面积与  $K_2FeO_4$  电极所用银网面积相同,充放电条件与  $K_2FeO_4$  电极浅度充放电时所控制条件相同. 图 3 是空白银网和相应  $K_2FeO_4$  电极的放电容量( $Q_2$ )与循环次数( $n$ )的关系图. 由图 2,3 可知,不论是浅度放电还是深度放电,  $K_2FeO_4$  电极的放电容量先减小后增大,这一点与空白银网相同.  $K_2FeO_4$  电极深度充放电时,其第 1 次的放电容量为 11.2 mA·h,在第 5 次时已迅速降到 4.0 mA·h,此后放电容量逐渐升高,第 20 次时升到 7.1 mA·h.  $K_2FeO_4$  电极浅度充放电时,第 1 次的放电容量为 4.0 mA·h,第 2 次时已迅速降到 1.9 mA·h,其后经过不太明显的降低后又缓

图2  $K_2FeO_4$  在银网上的充放电曲线

慢升高,在充放电 30 次后,其放电容量为  $1.7 \text{ mA} \cdot \text{h}$ . 循环若干次后,其充放电曲线均发生了一些变化,充电曲线不再平滑,且充电电位升高约  $50 \text{ mV}$ ,放电电位在充放电后期明显升高( $\approx 240 \text{ mV}$ ),与空白银网的第一放电平台电位相近. 以上结果说明,Ag 本身在充电时可被氧化生成  $Ag_2O$  和  $AgO$ ,可分两步进行放电,即

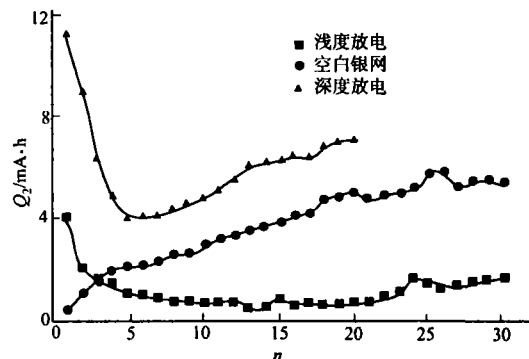
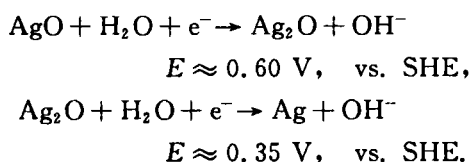
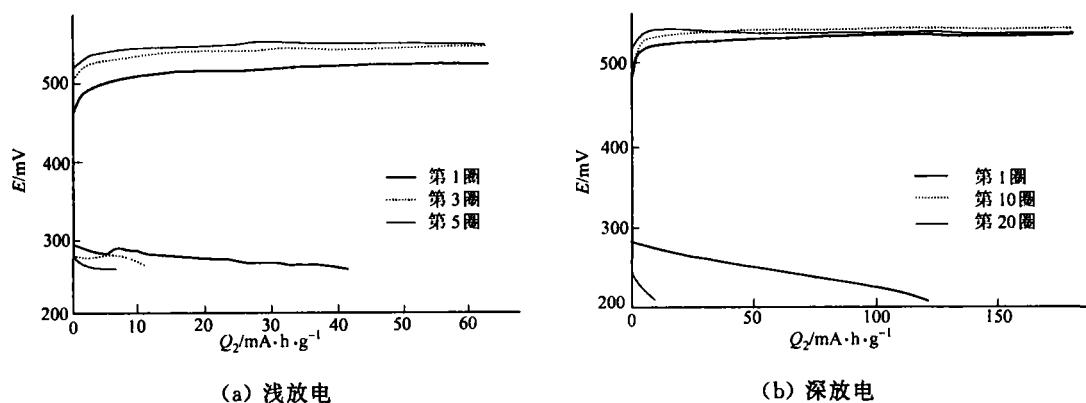


图3 银网上不同放电深度时的充放电循环性能

如上两式所示<sup>[4]</sup>,在浅度放电时只发生第 1 式反应.  $K_2FeO_4$  电极在循环初期,银网对其充放电性能影响较小;而在充放电循环后期, $K_2FeO_4$  电极的放电容量主要由银网贡献, $K_2FeO_4$  本身的放电容量微乎其微. 究其原因,在充放电初期, $K_2FeO_4$  颗粒与石墨颗粒之间接触良好,有利于充电和放电;而在充放电后期, $K_2FeO_4$  放电产生的电活性较差的低价态还原产物聚积在其表面,阻碍了电子的传递,进而阻碍  $K_2FeO_4$  电极体系的充电和放电. 充电电荷主要用于 Ag 的氧化,充电时间越长,氧化生成的  $Ag_2O$  和  $AgO$  越多. 但 Ag 在充放电循环初期可能有一个活化过程,在此过程中,Ag 电极的放电容量较低.

图 4(a),(b)分别是以铂网为电极基体的  $K_2FeO_4$  电极浅度和深度放电时的充放电曲线,图 5 则是

图4  $K_2FeO_4$  在铂网上的充放电曲线

相应  $K_2FeO_4$  电极的放电容量与循环次数的关系图. 由图 4,5 可知,不论是浅度放电还是深度放电, $K_2FeO_4$  电极的放电容量均随循环次数的增加而降低. 深度充放电时,第 1 次的放电容量为  $11.9 \text{ mA} \cdot \text{h}$ ,第 5 次时已迅速降到  $3.0 \text{ mA} \cdot \text{h}$ ,其后缓慢降低,第 20 次时已降到  $0.9 \text{ mA} \cdot \text{h}$ ;浅度充放电时,第 1 次的放电容量为  $4.1 \text{ mA} \cdot \text{h}$ ,第 2 次时已迅速降到  $1.6 \text{ mA} \cdot \text{h}$ ,其后放电容量缓慢降低. 在充放电后期,其放电容量基本不变,约为  $0.3 \text{ mA} \cdot \text{h}$ . 从图 4 可看出, $K_2FeO_4$  电极的充电平台电位有所升高,说明其充电过程变得越来越困难. 众所周知,Pt 的氧化还原电位较高( $\approx 1.2 \text{ V}$ )<sup>[6]</sup>,在  $K_2FeO_4$  电极的充放电过程中,Pt 本身不会发生反应. 以上实验结果说明, $K_2FeO_4$  放电产生的低价态铁化合物聚积在

$K_2FeO_4$  表面,其导电性较差,而且不易被氧化.以泡沫镍为电极基体的  $K_2FeO_4$  电极,不论其放电深度大小,各次充放电循环时的累积放电容量基本上与一次放电容量相近.在充放电循环后期, $K_2FeO_4$  电极基本放不出电.也就是说,以泡沫镍为电极基体的  $K_2FeO_4$  电极在充电时根本充不上电,充电电流可能用于析氧.对于不锈钢、涂覆石墨的泡沫镍电极基体均出现相同的结果.

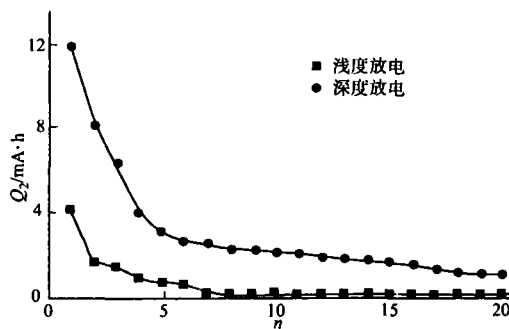


图5 铂网上不同放电深度的充放电循环性能

### 3 结束语

本文采用三电极体系法,研究了  $K_2FeO_4$  电极在不同电极基体上的充放电性能.研究表明,不同的电极基体对  $K_2FeO_4$  电极充放电循环性能的影响也不同.具体地说,由于  $K_2FeO_4$  具有较高的氧化还原电位, $O_2$  在银网和铂网上的析出电位与其氧化还原电位相近,所以一部分电会用于充电,另一部分则用于  $O_2$  的析出, $K_2FeO_4$  电极的充电效率并不高. $O_2$  在泡沫镍上的析出电位比  $K_2FeO_4$  电极的氧化还原电位低,因此以泡沫镍为电极基体的  $K_2FeO_4$  电极根本充不上电.综上所述,电极基体不同, $K_2FeO_4$  电极的可充性也不同,但总体而言,其充电效率较低, $K_2FeO_4$  适合用作一次碱性电池正极材料,而不适合用于二次电池.

### 参 考 文 献

- 1 Jiang J Q, Barry L, Luminata Q. Preparation and evaluation of potassium ferrate as an oxidant and coagulant for potable water treatment[J]. Environmental Engineering Science, 2001, 18(5): 323~328
- 2 Delaude L, Laszlo P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate (VI)[J]. Journal of Organic Chemistry, 1996, 61(18): 6 360~6 370
- 3 Licht S, Wang B H, Ghosh S, et al. Energetic iron(VI) chemistry: The super-iron battery[J]. Science, 1999, 285(5 430): 1 039~1 042
- 4 Licht S, Naschitz V, Ghosh S, et al. Silver mediation of Fe (VI) charge transfer: Activation of the  $K_2FeO_4$  super-iron cathode[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(23): 5 947~5 955
- 5 Yang Weihua, Wang Jianming, Pan Tao, et al. Physical characteristics, electrochemical behavior, and stability of  $BeFeO_4$ [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(21): 3 455~3 461
- 6 印永嘉. 大学化学手册[M]. 济南:山东科学技术出版社, 1985. 880

## The Effects of Electrode Metals on the Charge-Discharge Behavior of $K_2FeO_4$ Electrodes

Yang Weihua

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

**Abstract** In order to understand the effects of electrode materials on the charge-discharge behaviors of  $K_2FeO_4$  electrodes, constant current charge-discharge experiments were carried out to investigate the charge-discharge performance of  $K_2FeO_4$  electrodes using silver lattice, nickel foam and platinum lattice as current collectors respectively. Polarization curves of these metal materials were used to interpret the difference in the charge-discharge performance of the corresponding  $K_2FeO_4$  electrodes. Studies showed that the  $K_2FeO_4$  electrodes have low electrochemical reversibility, which may be mainly resulted from their relatively lower oxygen evolution potentials or the effects of the oxidation/reduction process of current collectors.

**Keywords**  $K_2FeO_4$ , polarization curve, charge-discharge behavior, electrode metals