

文章编号 1000-5013(2006)02-0151-04

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^[1,2]. 1999 年, Licht 等^[3]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^[3-5]. Licht 等^[3]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 cm×2 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 °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(η)和放电平台电位(V_m) (放电电流 I_1 为1.5 mA,温度 t 为25℃).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^[4].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^[6].

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

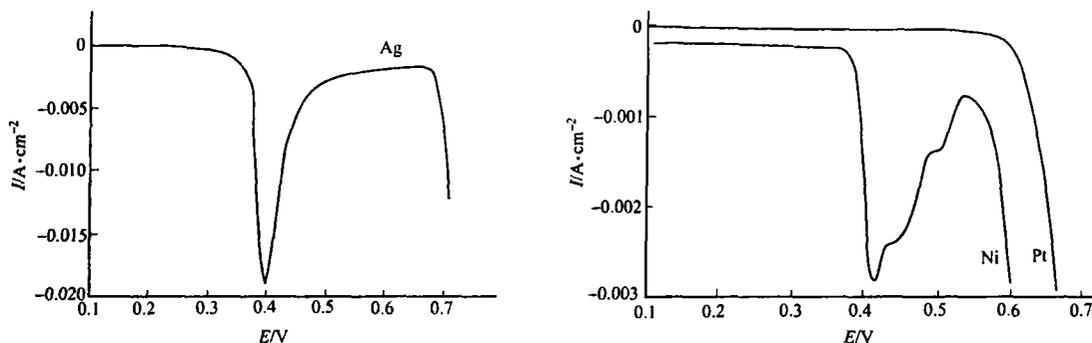


图1 不同电极材料的阳极极化曲线

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^[3,6].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

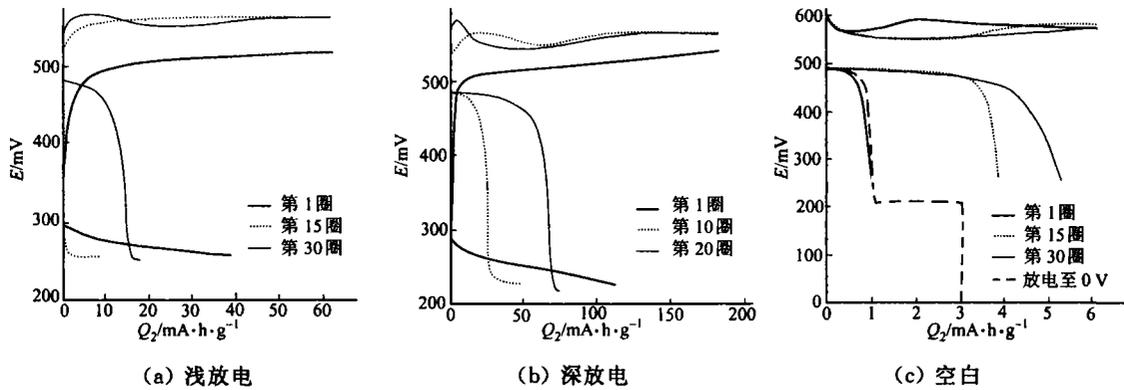


图 2 K₂FeO₄ 在银网上的充放电曲线

慢升高,在充放电 30 次后,其放电容量为 1.7 mA · 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 mV,放电电位在充放电后期明显升高(≈240 mV),与空白银网的第 1 个放电平台电位相近. 以上结果说明,Ag 本身在充电时可被氧化生成 Ag₂O 和 AgO,可分两步进行放电,即

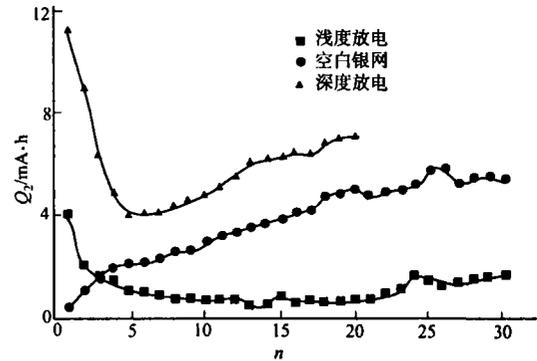
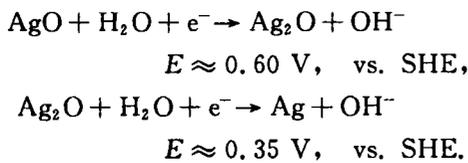


图 3 银网上不同放电深度时的充放电循环性能

如上两式所示^[4],在浅度放电时只发生第 1 式反应. K₂FeO₄ 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,K₂FeO₄ 电极的放电容量主要由银网贡献,K₂FeO₄ 本身的放电容量微乎其微. 究其原因,在充放电初期,K₂FeO₄ 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,K₂FeO₄ 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 K₂FeO₄ 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 Ag₂O 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 K₂FeO₄ 电极浅度和深度放电时的充放电曲线,图 5 则是

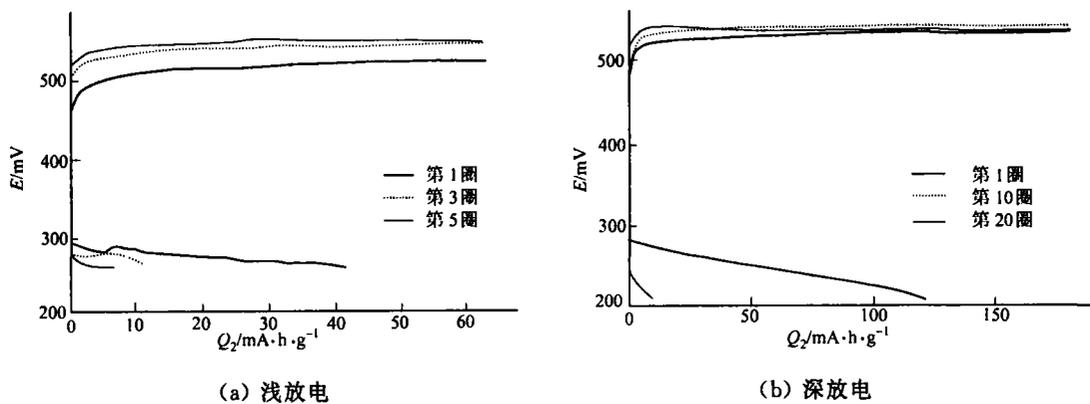


图 4 K₂FeO₄ 在铂网上的充放电曲线

相应 K₂FeO₄ 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,K₂FeO₄ 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 mA · h,第 5 次时已迅速降到 3.0 mA · h,其后缓慢降低,第 20 次时已降到 0.9 mA · h;浅度充放电时,第 1 次的放电容量为 4.1 mA · h,第 2 次时已迅速降到 1.6 mA · 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 mA · h. 从图 4 可看出,K₂FeO₄ 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(≈1.2 V)^[6],在 K₂FeO₄ 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,K₂FeO₄ 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.

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 $BaFeO_4$ [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

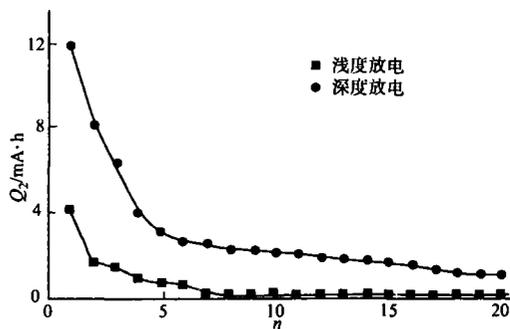


图5 铂网上不同放电深度的充放电循环性能