

文章编号: 1000-5013(2008)01-0046-03

K_2FeO_4 电极的放电机理探讨

杨 卫 华

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用三电极体系法, 通过分析 K_2FeO_4 电极的间歇放电及电极在 $10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液中的循环伏安行为, 了解 K_2FeO_4 电极的放电机理. 比较 K_2FeO_4 电极放电前后的 X 射线衍射结果, 表明 K_2FeO_4 的放电机理为固-固放电, K_2FeO_4 的放电过程分两步进行, 即 $Fe(VI) \rightarrow Fe(V) \rightarrow Fe(III)$. 其放电产物形式比较复杂, 最终可能转化为 $FeOOH$, 且在放电过程中, OH^- , H_2O 等作为反应物或产物可能参与了放电过程.

关键词: K_2FeO_4 ; 放电机理; 循环伏安行为; 间歇放电

中图分类号: O 646.54

文献标识码: A

1999 年, 以色列科学家 Licht^[1] 提出, 高铁化合物具有较高的理论电化学容量、较长的放电平台, 以及放电产物无污染等优点, 并认为 $Fe(VI)$ 是理想的绿色环保电池正极材料. 此后, 国内外的一些学者竞相研究高铁化合物的电性能, 并取得了一定的研究成果^[2-6]. 这些学者认为, 高铁(VI)电池中的铁为正六价, 可三电子放电, 提出 K_2FeO_4 电极的放电反应式, 但未对其放电机理进行深入的研究. 高铁化合物中, K_2FeO_4 是最为人们所熟识的化合物, 它在干燥环境中的稳定性较强. 因此, 在研究高铁酸盐的放电过程时, 主要研究 K_2FeO_4 的放电机理.

1 实验部分

1.1 K_2FeO_4 电极的制作

依据文[7]的方法制备纯度为 98.9% 的 K_2FeO_4 , 实验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 滴与电解液浓度相同的 KOH 溶液混匀后涂在 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的 Pt 网上, 用聚丙烯隔膜包好后, 在 20 MPa 的压力下加压 5 min 后即制得研究电极.

1.2 K_2FeO_4 的电性能测试

K_2FeO_4 的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. 放电性能采用 Arbin BT-2000 型测试仪测试, 测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$. K_2FeO_4 的循环伏安行为测试仪器采用 EG&G 公司的 273 型恒电位/恒电流仪, 控制软件为 Powersuite, 所采用的三电极体系, 工作电极是 K_2FeO_4 电极或 Pt 片电极, 对电极和参比电极同上, 电解液为 $10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液.

1.3 K_2FeO_4 电极的晶型分析

K_2FeO_4 电极放电前后的晶型分析由 Philips PC-APD 型 X 射线衍射仪测定, 使用 $Cu(K\alpha)$ 射线, 电压 20 kV, 电流 40 mA, 扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

为了解 K_2FeO_4 电极的放电过程, 首先通过其间歇放电行为确定 K_2FeO_4 电极是多相反应还是单相反应. 然后, 通过放电一段时间后的 X-射线衍射(XRD)谱图捕捉其放电中间产物, 拟定反应历程, 并

收稿日期: 2007-09-19

作者简介: 杨卫华(1974), 女, 副教授, 博士, 主要从事电化学与无机材料的研究. E-mail: xiujuanx@hqu.edu.cn

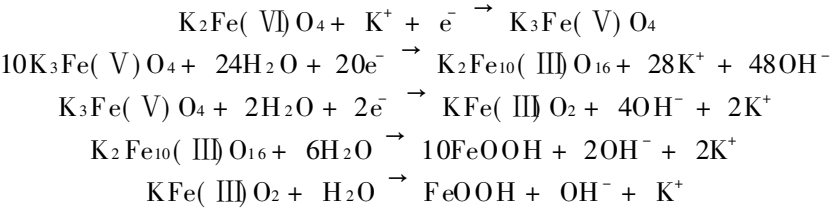
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20575023); 福建省自然科学基金计划资助项目(D0540003)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

通过比较 K_2FeO_4 电极和 K_2FeO_4 溶液的循环伏安谱图, 进一步验证本文所提出的 K_2FeO_4 电极的放电机制。

图 1 是 K_2FeO_4 电极在饱和 KOH 溶液中间歇放电实验的 $U-t$ 曲线, 以及不同荷电态(DOD)时的开路电位(OCP)。其中, 放电电流为 1.5 mA , 放电时间间隔为 1 h 。该开路电位是在每次放完电并静置 1 h 之后测量得到的, 在不同 DOD 时, K_2FeO_4 电极的开路电压基本保持不变。由图 1 可见, K_2FeO_4 电极每次放完电并放置一段时间后, 其开路电位能够完全恢复, 且略高于初始阶段的 OCP, 其 $U-t$ 曲线基本不受 OCP 的影响。按照化学热力学的观点, 各类化学电源中的阳极与阴极反应可分为均相反应和多相反应。在均相反应的情况下, 体系的平衡电位或开路电压随着还原量或放电深度的增大而连续地降低; 而在多相反应的情况下, 体系的平衡电位应基本保持不变^[8]。根据以上情况可判断, K_2FeO_4 电极放电时的反应可能为多相反应。

对放电前后的 K_2FeO_4 电极(所用电解液为饱和 KOH 溶液)进行了 XRD 测试, 如图 2 所示。由图 2 可以看见, 放电前的 K_2FeO_4 电极中出现 K_2FeO_4 , $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 及 Pt 的衍射峰。 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的出现, 可能是由于 KOH 溶液本身含有一定量的 CO_3^{2-} , 而微量 Fe_2O_3 的出现可能是由于电极在制备过程中有少量的 K_2FeO_4 分解所致。在放电一段时间后, K_2FeO_4 电极中除了原有的 K_2FeO_4 , $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 和 Pt 的衍射峰出现外, 同时还有 $\text{K}_3\text{Fe(V) O}_4$, $\text{K}_2\text{Fe}_{10}\text{(III) O}_{16}$, KFe(III) O_2 及 FeOOH 的衍射峰出现, 其中 $\text{K}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$ 所占比例非常大, 而 Fe_2O_3 的衍射峰则不太明显。既然放电产物中有 Fe(V) 出现, 说明 K_2FeO_4 的放电过程可能分为两步进行, 即 $\text{Fe(VI)} \rightarrow \text{Fe(V)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ 。其放电产物形式比较复杂, 最终可能转化为 FeOOH , 而且在放电过程中, OH^- , H_2O 等作为反应物或产物可能参与了放电过程。 K_2FeO_4 的放电反应式为



从上述放电结果可以推测, K_2FeO_4 电极的放电过程可能是固-固放电。为了进一步理解 K_2FeO_4 电极的放电机制, 研究 K_2FeO_4 的循环伏安行为, 如图 3 所示。图 3(a), (b) 分别是 K_2FeO_4 电极在 $10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液中, 以及 Pt 电极在含有约 $2\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ K}_2\text{FeO}_4$ 的浓度为 $10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ KOH}$ 溶液中的循环伏安

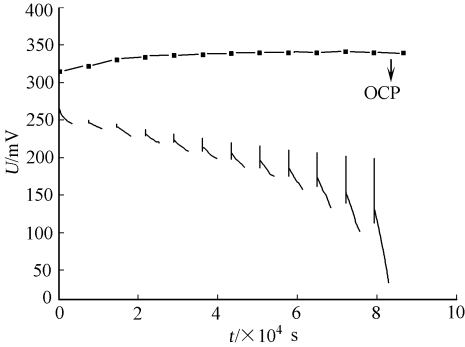


图 1 K_2FeO_4 电极间歇放电实验
Fig. 1 Intermittent discharge experiment of K_2FeO_4 electrode

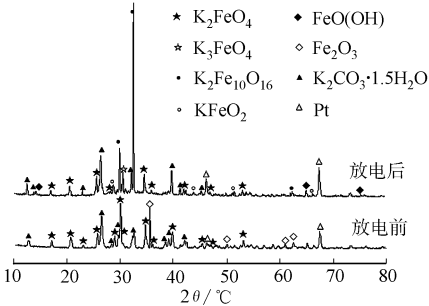
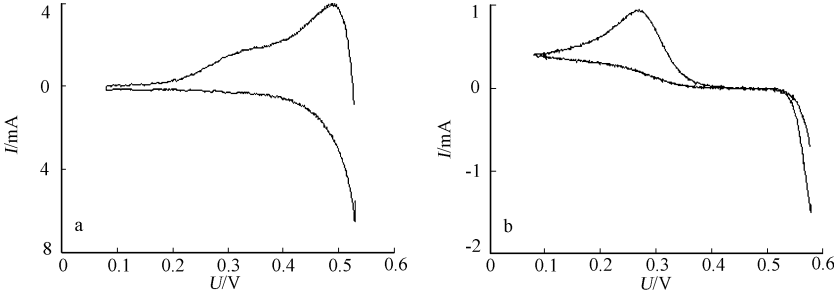


图 2 K_2FeO_4 电极放电前后的 XRD 图谱
Fig. 2 X-ray diffraction of K_2FeO_4 electrode before and after discharge experiment



(a) K_2FeO_4 电极
(b) Pt 电极
图 3 K_2FeO_4 与 Pt 电极的循环伏安图
Fig. 3 The cyclic voltammetry curves of K_2FeO_4 and Pt electrode

图, 溶液温度为 25 ℃, 扫描速度为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 从图 3(a) 可以看出, K_2FeO_4 电极的循环伏安图中出现了两个还原峰, 第 1 个还原峰的峰电位约为 0.48 V, 可能对应于 $\text{Fe}(\text{VI}) \rightarrow \text{Fe}(\text{V})$ 的还原过程; 第 2 个还原峰的峰电位约为 0.33 V, 不是很明显, 可能对应于 $\text{Fe}(\text{V}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ 的还原过程.

以上结果说明, K_2FeO_4 电极的还原过程可分为两步进行, 与前文 XRD 测试结果一致. 从图 3(b) 可看出, K_2FeO_4 溶液在 0.27 V 处出现一个还原峰, 可能对应于 FeO_4^{2-} 的还原过程. 比较图 3(a), (b) 可看出, K_2FeO_4 电极的还原电位比 K_2FeO_4 溶液在 Pt 电极上的还原电位高约 0.21 V. 这说明两者的还原反应物存在本质的差别, 前者是 K_2FeO_4 , 而后者是 FeO_4^{2-} . 结果进一步验证了 K_2FeO_4 电极的放电过程是固-固放电, 其放电过程可分为两步进行, 最终放电产物可转换为 FeOOH .

3 结束语

对 K_2FeO_4 电极的放电机制进行了研究, 通过分析 K_2FeO_4 电极的间歇放电、在 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中的循环伏安行为, 认为 K_2FeO_4 的放电机制为固-固放电. 比较 K_2FeO_4 电极在放电前后的 XRD 结果, 确定 K_2FeO_4 的放电过程分两步进行, 在放电过程中, OH^- , H_2O 等可能参与了放电过程.

参考文献:

- [1] LICHT S, WANG B H, GHOSH S, et al. Energetic iron(VI) chemistry: The super-iron battery[J]. Science, 1999, 285: 1039-1042.
- [2] LICHT S, NASCHITZ V, WANG B H, et al. Rapid chemical synthesis of the barium ferrate super-iron Fe(VI) compound, BaFeO_4 [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109: 67-70.
- [3] YANG Wei-hua, WANG Jian-ming, PAN Tao, et al. Physical characteristics, electrochemical behavior, and stability of BaFeO_4 [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 3455-3461.
- [4] 杨红平, 王先友, 汪彤艳, 等. 新型超铁(VI)电池正极材料的制备及性能研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19(12): 1150-1153.
- [5] 杨卫华. 不同电极基体对 K_2FeO_4 充放电循环性能的影响[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(2): 151-154.
- [6] 杨卫华. K_2FeO_4 在 KOH 溶液中的电极反应特征[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(4): 375-377.
- [7] DELAUDE L, LASZLO P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI)[J]. Journal of Organic Chemistry, 1996, 61: 6360-6370.
- [8] 吕鸣祥, 黄长保, 宋玉瑾. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992: 65-67.

Research on the Discharge Mechanism of K_2FeO_4 Electrode

YANG Wei-hua

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

Abstract: In order to understand the discharge mechanism of K_2FeO_4 electrode, the intermittent discharge and cycle voltammetry (CV) behavior of K_2FeO_4 electrode using $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ solution as electrolyte in a three-electrode system was investigated in this paper. By comparing the XRD results before and after discharge of K_2FeO_4 electrode, it is clear that the discharge process is a solid-solid course and may contain two steps, that is, $\text{Fe}(\text{VI}) \rightarrow \text{Fe}(\text{V}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$. The discharge product of K_2FeO_4 are very complex and maybe translate into FeOOH ultimately. OH^- , H_2O and so on may participate in the discharge process as reactants or productions.

Keywords: K_2FeO_4 ; discharge mechanism; cycle voltammetry behavior; intermittent discharge

(责任编辑: 黄仲一)