

文章编号 1000-5013(2006)04-0375-03

K_2FeO_4 在 KOH 溶液中的电极反应特征

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, 研究 K_2FeO_4 电极在不同浓度 KOH 溶液中的放电行为、电化学阻抗谱(EIS)和极化曲线, 以探明 K_2FeO_4 在不同浓度碱液中的电极反应特征. 结果表明, 电解质溶液中的 OH^- 和 H_2O 参与了电极反应过程, 在浓度高的 KOH 溶液中, K_2FeO_4 的电极过程表现为电化学控制步骤; 而在稀 KOH 溶液中, 表现为扩散控制特征.

关键词 K_2FeO_4 电极, 电化学性能, 电化学阻抗谱, 极化曲线

中图分类号 O 646.54

文献标识码 A

1999 年, Licht 等^[1]提出 Fe(VI) 可用作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]. 在研究高铁放电机理方面, Licht 认为高铁(VI)电池中的铁为正六价, 可三电子放电; 而我们的研究结果认为, K_2FeO_4 的放电机理为固-固放电, 其放电过程分两步进行, 即 $\text{Fe(VI)} \rightarrow \text{Fe(V)} \rightarrow \text{Fe(III)}$, 且放电产物形式比较复杂^[7]. 但不论是何种放电机理, 都会发现 OH^- 和 H_2O 参与了放电过程. 因此, 电解液中 OH^- 的浓度必然会影响到 Fe(VI) 的电性能. 本文以 K_2FeO_4 为例, 采用恒流放电和电化学阻抗谱法, 研究 K_2FeO_4 电极在不同浓度 KOH 溶液中的电性能, 分析了 OH^- 的浓度对 K_2FeO_4 电极的电性能及电极反应特征的影响规律.

1 实验部分

(1) K_2FeO_4 电极的制作. 依据文[8]制备的 K_2FeO_4 , 其纯度为 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并于 20 MPa 的压力下加压 5 min, 即可制得研究电极. (2) K_2FeO_4 的电性能测试. K_2FeO_4 的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, 电解液为不同浓度的 KOH 溶液. 放电性能测试采用 Arbin BT-2000 测试仪. 电化学阻抗谱测试仪器包括 EG&G 公司的 273 型恒电位/恒电流仪、5210 型锁相放大器. 阻抗谱测量频率范围从 120 kHz 至 5 mHz, 施加的交流电幅值为 5 mV, 阻抗谱拟合采用 Zview 软件. 极化曲线测试仪器为 273 A 型恒电位/恒电流仪, 采用 Powersuite 控制软件. 极化曲线测试扫描范围从近 0.6 V 到 0.1 V (即从正电位向负电位扫描), 扫描速度为 $1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 实验温度为 25 $^\circ\text{C}$, K_2FeO_4 电极在不同浓度 KOH 溶液中的放电和还原电位, 均换算为相对于饱和 KOH 中的 Hg/HgO 电极的电位.

2 结果与讨论

2.1 K_2FeO_4 电极的放电行为

在放电电流为 1.5 mA, 温度为 25 $^\circ\text{C}$ 下, 考察 K_2FeO_4 电极在不同浓度 KOH(M) 溶液中放电曲线

收稿日期 2005-1-1

作者简介 杨卫华(1974), 女, 讲师, 博士, 主要从事电化学与无机材料方面的研究. E-mail: xiujunx@hqu.edu.cn

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

参数,如表 1 所示. 由表可见, KOH 电解液的浓度越低, K_2FeO_4 电极的放电电位(V_m)一般也越高; K_2FeO_4 电极在饱和 KOH 溶液中的放电效率(η)低于在 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的放电效率; 而当 KOH 溶液浓度低于 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K_2FeO_4 电极的放电效率反而降得更低. 导致上述结果的原因可能与不同浓度 KOH 溶液中 OH^- 和 H_2O 的活度, 以及 K_2FeO_4 的溶解度等性质有关. 随着 KOH 浓度的升高, 一般 OH^- 的活度升高而 H_2O 的活度降低. 由 Nernst 方程可知, 高铁电极的电极电位应降低. 随着 KOH 浓度的降低, K_2FeO_4 溶解度增大, 其分解量也升高, 因而 K_2FeO_4 电极放电效率降低. 至于 K_2FeO_4 电极在饱和 KOH 溶液中放电容量相对较低的原因, 可能与溶液粘度较大、离子传导相对困难有关.

由上述放电结果可知, OH^- 、 H_2O 等作为反应物或产物参与了 K_2FeO_4 的放电过程, 而且 OH^- 和 H_2O 的浓度是影响其放电过程的重要因素.

2.2 K_2FeO_4 电极的电化学阻抗谱和极化曲线

在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 考察 K_2FeO_4 电极在不同浓度 KOH 溶液中放电之前的阻抗图谱, 如图 1 所示. 图 1 中, 曲线 1~ 3 的 KOH 溶液浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 分别为 3, 6, 10, 曲线 4 为饱和 KOH. 从图中可看出, 除了 K_2FeO_4 电极在 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的低频端表现出 Warburg 阻抗外, 其余阻抗谱图均包括两部分. 高频端的容抗弧是由电极中颗粒间的接触电阻(R_c)和与之相并联的接触电容($C_{\text{PE},1}$)引起的, 如图 1 的右上端图谱所示. 低频端的容抗弧是由电子转移电阻(R_t)和与之并联的双电层电容($C_{\text{PE},2}$)的滞豫过

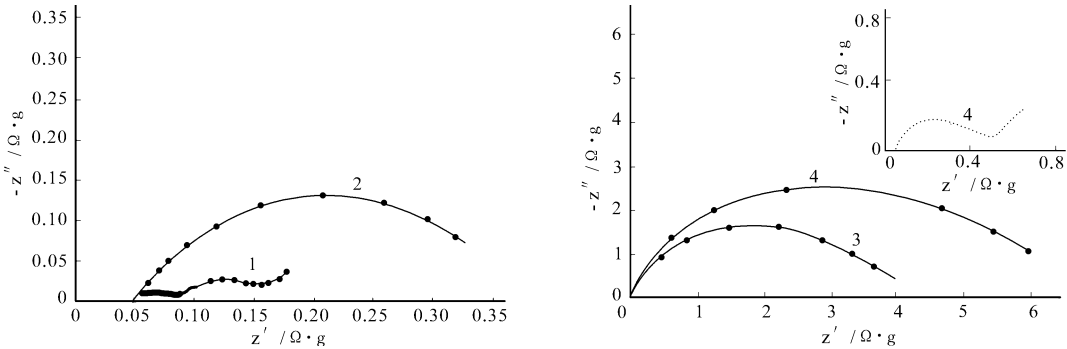


图 1 K_2FeO_4 电极在放电前的阻抗图谱

程引起的. 由图可见, KOH 溶液的浓度越大, K_2FeO_4 电极的反应电阻越大, 当 KOH 溶液浓度较高(大于 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 电极过程表现为电化学控制步骤, 其等效电路如图 2(a) 所示. 图中, R_s 代表溶液电阻, 表 2 为其相应的拟合结果. 当 KOH 浓度较低(如 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, EIS 在低频区出现 Warburg 阻

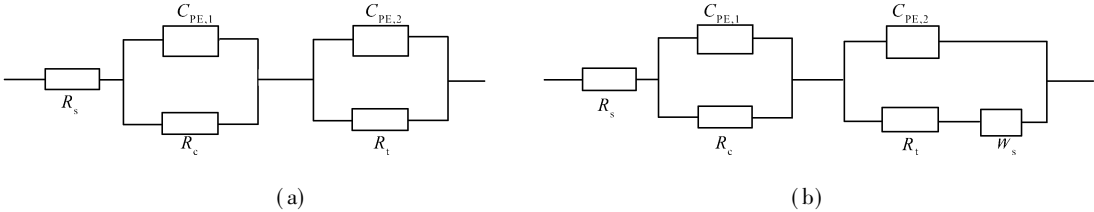


图 2 电化学阻抗谱等效电路图

抗, 为扩散控制特征, 其等效电路如图 2(b) 所示. 以上结果说明, K_2FeO_4 电极在浓 KOH 溶液中的电化学反应步骤较慢, 为速度控制步骤; 而在稀 KOH 溶液中的电化学反应较快, OH^- 、 H_2O 等反应物的扩

表 2 K_2FeO_4 电极在放电前的阻抗谱拟合结果

$M/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$R_s/\Omega\cdot\text{g}$	$Q_1/\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	$R_c/\Omega\cdot\text{g}$	n_1	$Q_2/\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$	$R_t/\Omega\cdot\text{g}$	n_2
3	0.085 54	—	—	—	15.540 0	0.083 15	0.675 4
6	0.017 40	0.892	0.041 24	0.336 7	7.578 0	0.319 90	0.829 1
10	0.037 43	1.171	0.040 84	0.491 8	0.927 6	3.734 00	0.958 2
饱和溶液	0.057 77	1.361	0.090 51	0.454 0	0.771 7	5.783 00	0.936 8

散影响整个电极反应的速度, 反应速度受电化学反应和扩散步骤混合控制, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH

溶液中,对 K_2FeO_4 电极施加不同负偏压时的阻抗图谱,如图 3 所示.从图可以看出,施加的偏压越负, K_2FeO_4 电极的反应电阻越小,而且出现的 Warburg 阻抗越明显.这是因为 K_2FeO_4 为氧化性物质,会发生还原反应,其电化学反应的活化能 $W' = W + \alpha n F \Delta \varphi^{(9)}$, $\Delta \varphi$ 越负,活化能 W' 越小,电化学反应越容易进行,而此时电活性物质的扩散步骤变得较为明显.这一结果与前面结果一致.即当电化学反应变得较为容易时,就会出现扩散控制步骤,反应物质的传质过程会成为影响电极反应速度的重要因素.

3 结束语

K_2FeO_4 电极的电性能与 KOH 电解液的浓度有很大关系.当 KOH 溶液的浓度较大时, K_2FeO_4 电极的放电过程由电化学步骤控制,其放电容量较大,但放电电位较低;当 KOH 溶液浓度较小时,扩散过程对电极放电行为影响较大,此时放电电位较高.但由于 K_2FeO_4 在稀 KOH 溶液中的溶解度较大, K_2FeO_4 电极的放电容量较低.

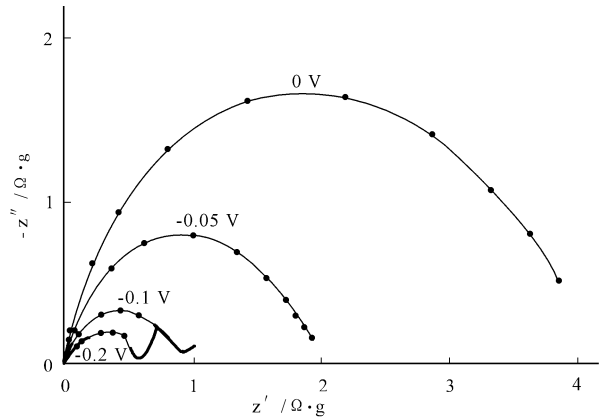


图 3 K_2FeO_4 电极在施加不同负偏压时的阻抗图谱

参 考 文 献

- 1 Licht S, Wang BH, Ghosh S, et al. Energetic iron (VI) chemistry: The super iron battery[J]. Science, 1999, 285 (5 430): 1 039~ 1 042
- 2 Licht S, Naschitz V, Halperin L, et al. Analysis of ferrate(VI) compounds and super iron Fe(VI) battery cathodes: FTIR, ICP, titrimetric, XRD, UV/ VIS, and electrochemical characterization[J]. Journal of Power Sources, 2001, 101(2): 167~ 176
- 3 Licht S, Naschitz V, Ghosh S, et al. $SrFeO_4$: Synthesis, Fe(VI) characterization and the strontium super iron battery[J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(7): 340~ 345
- 4 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
- 5 杨卫华, 王建明, 潘 滔, 等. 不同粒度碳材料对 K_2FeO_4 放电性能的影响[J]. 电源技术, 2004, 28(9): 555~ 557
- 6 杨红平, 王先友, 汪形艳, 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): 1 150~ 1 153
- 7 杨卫华. 高铁(VI) 化合物的电化学性能及稳定性研究[D]. [学位论文]. 杭州: 浙江大学理学院, 2004. 105~ 116
- 8 Delaude L, Laszlo P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate (VI) [J]. Journal of Organic Chemistry, 1996, 61: 6 360~ 6 370
- 9 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 140~ 146

Research on the Electrochemical Performance of K_2FeO_4 Electrode in KOH Solutions

Yang Weihua

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

Abstract In order to understand the reaction characteristic of K_2FeO_4 electrode, the electrochemical performance of K_2FeO_4 electrodes in different concentration of KOH solutions were investigated using constant current discharge, EIS (electrochemical impedance spectra) technique and polarization curves in this study. The results show that OH^- and H_2O may participate in the discharge process. It is a electrochemical dominated process in concentrated KOH solutions and a diffused process in diluted solutions.

Keywords K_2FeO_4 electrode, Electrochemical performance, EIS, Polarization curves