



电化学法制备 BaFeO₄ 及其放电性能的研究

林智虹 郑 曦 陈日耀 陈 震*

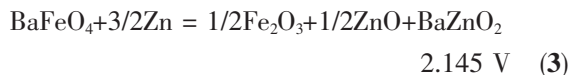
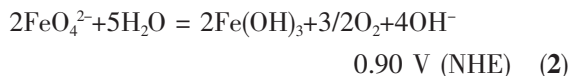
(福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

关键词: BaFeO₄ 高铁电池 电化学合成 离子交换膜技术
分类号: O614.23+3 O614.81+1

0 引言

1998年以色列学者 Licht 首先提出了以高铁酸盐作为电池正极活性物质,并在高铁酸盐电池的研究方面做了许多开创性的工作^[1-8]。自此以后,高铁电池以其诸多诱人的潜在优势而受到人们的广泛关注。

正六价的高铁酸盐是一种强氧化剂。在酸性溶液中其氧化还原电极电位高达 1.9 V(式 1),在碱性溶液中其氧化还原电极电位也有 0.90 V(式 2)。因此被广泛地用于代替高氯酸盐净化水^[9-12]和氧化生成有机化合物的反应^[13]。由高铁酸钡与锌组成的碱性干电池,其理论电压超过 2.0 V,如式 3 所示。



此外,高铁酸盐正极的放电过程是一个 3 电子转移过程,因此具有较高的理论放电容量(高铁酸钾:406 mAh·g⁻¹,高铁酸钡:313 mAh·g⁻¹,二氧化锰:308 mAh·g⁻¹)。同时高铁酸盐分解的最终产物是 Fe(OH)₃ 絮凝剂,故可望成为真正意义上的绿色环保电池。

目前用作电池材料的高铁酸盐制备的主要方法是:采用次氯酸盐氧化法得到高铁酸钾,然后再由高铁酸钾合成其他高铁酸盐化合物。此工艺方法为了

将包裹的副产物(氯化物)淋洗干净,一般需要在较低温度下提纯若干次。由于高铁酸钡的稳定性逊于高铁酸钾,因此就高铁酸钡而言,此法较不适用。本研究采用电化学法在阳极室中以铁为电极以氢氧化钠/氢氧化钡混合溶液为电解质在氮气保护下可直接制得固体高铁酸钡,无需进一步淋洗纯化的操作。同时电化学^[14]反应法还具有以下优点:(1)合成过程可简化为单步骤反应,化简了合成高铁酸钾后的转化工序;(2)可以直接在阳极室内得到固体的高铁酸钡产物;(3)可以减少反应时间。

本文用 XRD、SEM、IR 等方法研究了电化学合成的高铁酸钡的结构、稳定性、形貌及其作为碱性电池材料的放电特性。实验表明:以电化学法制备的高铁酸钡具有较高的纯度以及较好的放电性能。

1 实验部分

1.1 高铁酸钡的制备

高铁酸钡制备电解槽如图 1 所示。以铂为阴极,铁为阳极,阴阳两极的表观面积为 6 cm²,以饱和 NaOH/Ba(OH)₂ 溶液为电解液,以 Nafion117 阳离子交换膜为隔膜,以阻止阳极室中生成的 FeO₄²⁻扩散到阴极室进行还原反应。此反应在惰性气体保护下进行。电化学法制备高铁酸钡的反应式如式 4 所示。从式 4 可见,阳极室中生成高铁酸钡的反应是一个消耗 OH⁻离子的过程。在阴极室中发生的是析出氢气生成 OH⁻离子的反应(如式 5 所示)。Unnikrishnan 等人的研究结果表明:阴极室中的 OH⁻离子可

收稿日期:2003-09-16。收修改稿日期:2003-12-24。

福建省科技厅资助项目(No.02H034);福建省教育厅资助项目(No.JA02192、No.JA02189)。

* 通讯联系人。E-mail:zc1224@pub1.fz.fj.cn

第一作者:林智虹,女,25岁,硕士研究生;研究方向:高铁电池的制备及其放电性能的研究。

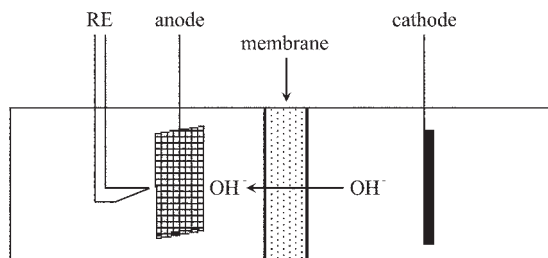
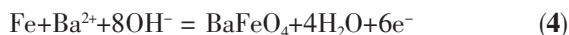


图 1 实验电解槽

Fig.1 Experiment cell

以通过离子交换膜渗透到阳极室中^[15],扩散到阳极室内的 OH^- 在一定程度上弥补了生成高铁酸盐时 OH^- 的消耗,从而确保了整个反应的顺利进行。

阳极反应:



阴极反应:



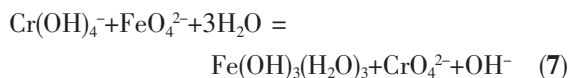
总反应式:



1.2 测试方法

1.2.1 高铁酸盐纯度分析

Venkatadri^[14]认为浓碱溶液中高铁酸盐的分解产物并不影响其吸光度测量值。最大吸收波长为 505 nm,通过对浓度 $2.54 \times 10^{-5} \sim 1.768 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeO_4^{2-} 溶液的分析表明,吸光度与浓度成正比(如图 2 所示)。其中高铁酸盐的浓度是通过铬酸盐氧化法进行确定的。在浓碱溶液中,过量的三价铬盐定量还原高铁酸盐而自身被氧化为铬酸盐,所生成的铬酸盐经酸化变为重铬酸盐,再用标准的 Fe^{2+} 溶液滴定。该滴定分析的反应方程式如下所示:



据此运用高铁酸盐溶液的分光光度法进行定量分析。直接分光光度法操作简便、快速,尤其适用于高铁酸盐溶液浓度的跟踪分析。

1.2.2 高铁酸钡 XRD 分析

以 Philips(菲力普)公司出品的 X 射线粉末衍射仪对高铁酸钡进行 X 射线粉末衍射(Cu 靶),以研究样品的结构。

1.2.3 IR 分析

采用 IR408 红外分光光度计(日本岛津公司出品)作高铁酸钾(化学法制备)和高铁酸钡(电化学法制备)的红外光谱分析,以研究高铁酸盐的化学组

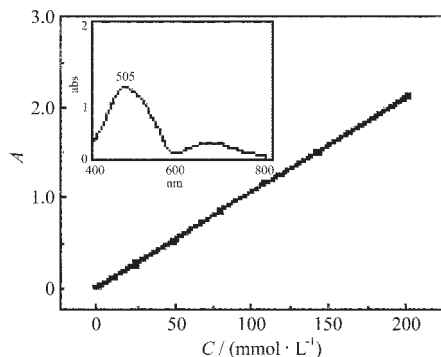


图 2 高铁酸盐的吸光度与浓度关系

Fig.2 Relationship between absorbance and concentration of ferrate

成,从而解释高铁电池的放电性能。

1.2.4 SEM 分析

以 Philips 公司出品的扫描电镜和能谱仪对高铁酸钡与高铁酸钾样品进行形貌分析。

1.2.5 放电实验

在充满氩气的惰性气氛中用玛瑙研钵将高铁酸钡固体(80 mg)研磨成细粉,并将其与导电石墨、粘接剂羧甲基纤维素按 100:10:15 的质量比混合均匀,在 $30 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的压力下保持 15 min,以此作为电池的正极材料,锌为负极,在 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中进行恒阻放电。

2 结果与讨论

2.1 稳态极化曲线

阳极上电生成 FeO_4^{2-} 的稳态极化工作曲线如图 3 所示。曲线出现两段的斜率,当表观电流密度小于 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电极电位较低,曲线的斜率也较缓,其后随着电解电流密度的上升,电极电位随之增大。从电极电位看,电极在第一段上工作时,平均电极电位 0.68 V(vs SCE),此时可以观察到电极周围的溶液呈紫红色(六价铁的颜色),且有细小的气泡生成

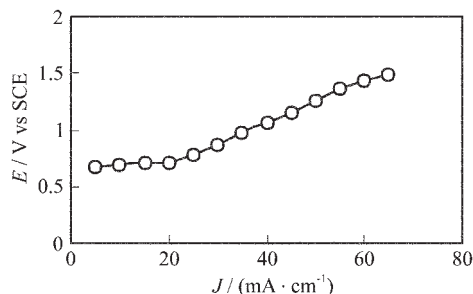


图 3 阳极稳态极化曲线

Fig.3 Steady state polarization curve of positive electrode

(O₂)。由此可见,在生成高铁 FeO₄²⁻的同时即伴随有析出氧气的副反应,在碱性介质中析氧电位为 0.4V:



电极在第二段上工作时(此时电极电位大于 0.9 V vs SCE),在电解槽中同时观察到大量的气泡 (O₂)冒出。由此可知,此时在阳极上发生的析出氧的副反应加剧,因此电解制备高铁时应将电解电流密度控制在第一斜率段上。

图 4 是电解进程中测得的不同电流密度下生成 FeO₄²⁻的电流效率。在电解的头 10 min 电流效率均可达 70%以上,此后随着电解时间的增长而下降。电解 1 h 后电流效率下降的趋势趋于平缓,电流效率维持在 30%左右。

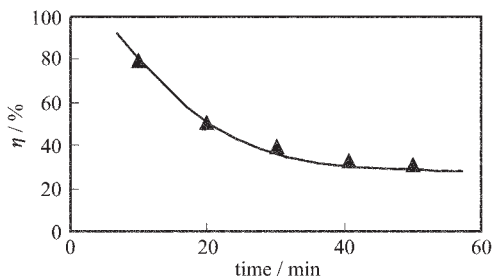


图 4 电解过程中 FeO₄²⁻电流效率的变化

Fig.4 Current efficiencies of FeO₄²⁻ in electrolysis process

2.2 碱度、温度对产率的影响

图 5-1 是在不同电解液中合成出的高铁酸盐的吸光度随时间的变化曲线。如图所示,不论是以 KOH/Ba(OH)₂ 还是以 Na(OH)/Ba(OH)₂ 为电解液,电解生成的高铁酸盐的浓度均随着碱度的增加而提高。在相同碱度条件下,以 Na(OH)/Ba(OH)₂ 为电解液比以 KOH/Ba(OH)₂ 为电解液可以得到更高的高铁酸盐产率。

FeO₄²⁻在碱性溶液中的溶解度顺序是^[8]: 饱和 KOH < 12 mol·L⁻¹ KOH < 9 mol·L⁻¹ KOH < 饱和 NaOH < 12 mol·L⁻¹ NaOH < 9 mol·L⁻¹ NaOH。即在 9 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液中铁酸盐的溶解度最大。换言之,在相同的碱度下,在 NaOH 溶液中 FeO₄²⁻的溶解度较大,即 BaFeO₄ 较易从 KOH 溶液中沉淀出

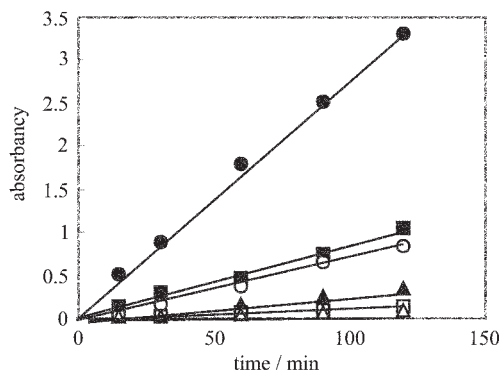


图 5-1 高铁酸盐在不同电解液中吸光度随时间的变化

Fig.5-1 Absorbance of ferrate in different electrolytes

NaOH: ● saturation; ■ 12 mol·L⁻¹; ▲ 9 mol·L⁻¹

KOH: ○ saturation; □ 12 mol·L⁻¹; △ 9 mol·L⁻¹

而消耗阳极室中的 OH⁻离子(如式 4 所示)。由于高铁酸盐是强氧化剂,长时间电解后铁阳极表面将被氧化生成致密的氧化铁层,从而导致电流效率的降低^[16]。

表 1 列出了不同电解液下高铁酸盐的产量与时间的关系。其结果表明:以饱和 NaOH 为电解液可以获得较高的高铁酸盐产量。这与图 5-1 的结果相一致。

图 5-2 是电解法制备高铁酸盐的电流效率随温度的变化曲线。从图中可以看出随着温度的升高电流效率增大,即随着温度的升高,相同时间内电生成高铁酸盐的量也相应增加。这是因为随着温度升高,高铁酸盐的溶解度增加,这就有利于阳极铁电极的

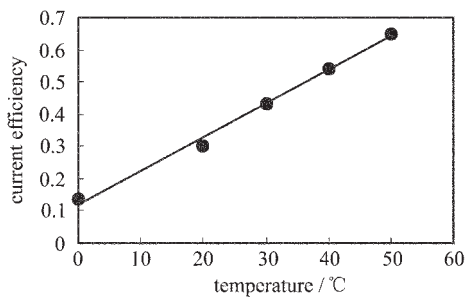


图 5-2 电流效率与温度的关系

Fig.5-2 Relation of current efficiency and temperature (Reaction time: 30 min)

表 1 不同电解液中铁酸盐的产量

Table 1 Yield of BaFeO₄ in Different Electrolytes

(mmol)

electrolyte	time / min				
	15	30	60	90	120
NaOH/Ba(OH) ₂	0.067 6	0.113 6	0.232 8	0.326 4	0.429 3
KOH/Ba(OH) ₂	0.007 4	0.022 4	0.049 7	0.083 4	0.107 3

溶解,从而促进电解反应的进行。虽然温度的升高会促进高铁酸盐的分解,但在温度低于 60 °C 时高铁酸盐还是较为稳定^[9]的。

2.3 XRD 与 SEM 结果

图 6 是高铁酸钡的 XRD 图,与 Licht^[2]通过化学法得到的数据相符。这说明通过电化学法制得的高铁酸钡与化学制得的产品属同一种晶形。此外,由图可知高铁酸钡产品中还含有少量的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 BaCO_3 和 NaOH 。这些物质虽然不影响高铁酸钡的放电情况,但是会减少高铁酸钡电池的比容量。

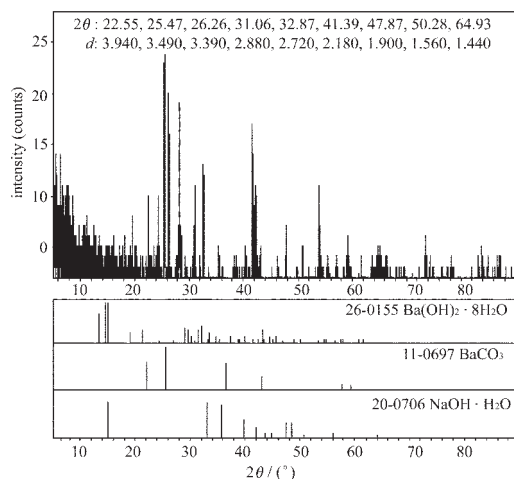


图 6 高铁酸钡 XRD 谱图

Fig.6 X-ray diffraction of BaFeO_4

图 7 是高铁酸钡的 SEM 图。从图中可见,制得的高铁酸钡固体的结晶形态较差,呈海绵状,由尺寸为 1.0 μm 左右的小颗粒组成,从而有着大的比表面积。



图 7 高铁酸钡的 SEM 图

Fig.7 SEM image of barium ferrate (1.0 μm)

2.4 IR 分析结果

图 8 是高铁酸钾以及高铁酸钡的红外谱图。从

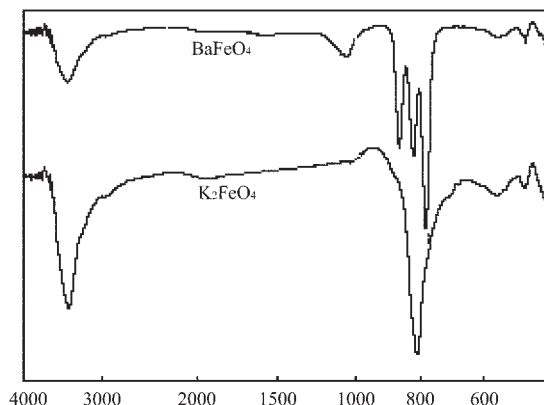


图 8 高铁酸盐的 IR 谱图

Fig.8 IR absorption of ferrate

图中可以看出,两种高铁酸盐具有相似的 IR 谱图: 750~900 cm^{-1} 之间均有很强吸收峰,可归属于高铁酸盐晶体中 Fe-O 键的伸缩振动的特征吸收峰。二者不同的是,高铁酸钡在 780 cm^{-1} 、812 cm^{-1} 、870 cm^{-1} 三处有吸收,而高铁酸钾仅在 807 cm^{-1} 处出现强的吸收峰。这显然与阳离子不同所引起的 Fe-O 键的键长、键能的差异有关。

图 9 是高铁酸钾中阴离子部分 FeO_4^{2-} 的结构图。 FeO_4^{2-} 中的 4 个氧分布在以铁为中心的正四面体的 4 个顶角上,即 FeO_4^{2-} 呈 T_d 对称^[17]。高铁酸钾与 $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ 是异质同晶体,属于正交晶系,空间群为 $Pnma$ 。每个晶胞中包含 4 个分子。高铁酸钾固体中氧原子的环境基本一致,但是这 4 个氧原子并不完全等同。分子中有三种独立的 Fe-O 键,键长分别为 0.1645 nm、0.1653 nm、0.1656 nm,比 K_2CrO_4 中的 Cr-O 键、 K_2MnO_4 中 Mn-O 键稍长些^[18]。两个化学环境相差无几的钾原子也不等同,即 K_2FeO_4 的 FeO_4^{2-} 偏离理想的 T_d 对称。这说明由于阳离子的加入,会引起 T_d 对称发生变形。LaDriene 等^[19]发现固体

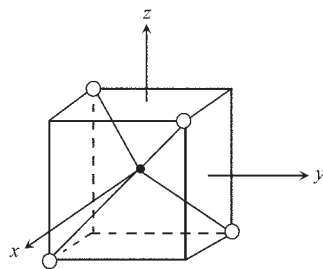


图 9 FeO_4^{2-} 结构图

Fig.9 Pattern of FeO_4^{2-} structure

●: iron atom; ○: oxygen atom

BaFeO₄ 的四极矩发生分裂, BaFeO₄ 晶格中铁原子周围电荷呈非球状对称分布。又因为钡离子在体积、所带电荷上均比钾离子大, 所以它对 T_d 对称的影响比钾的大。因此 BaFeO₄ 的阴离子是一个畸变的四面体构型。即中心离子 O 与 4 个配对 Fe 之间键长与键能的差异, 导致 IR 图上在 750~900 cm⁻¹ 之间出现 3 个 Fe-O 键的伸缩振动特征吸收峰。

2.5 放电实验结果分析

图 10 是高铁酸钡与二氧化锰的恒阻放电比较曲线。当截止电压取 0.8 V 时, 如图所示, 在小电流下放电时 (2.0 k Ω) 高铁酸钡电池的放电时间为 390 min (-○-), 而 MnO₂ 电池放电时间仅为 150 min (-●-)。在大电流下放电时 (0.5 k Ω) 其放电时间为 110 min (-◇-), 而 MnO₂ 电池仅为 30 min (-◆-)。由此可见不论在何阻值 (0.5 k Ω , 1.0 k Ω , 2.0 k Ω) 下放电, 高铁酸钡均比二氧化锰具有更大的放电容量。同时对于高铁电池而言, 其起始电压在 1.7 V 左右远高于二氧化锰的 1.4 V 起始电压, 具有比二氧化锰更加优越的放电性能。

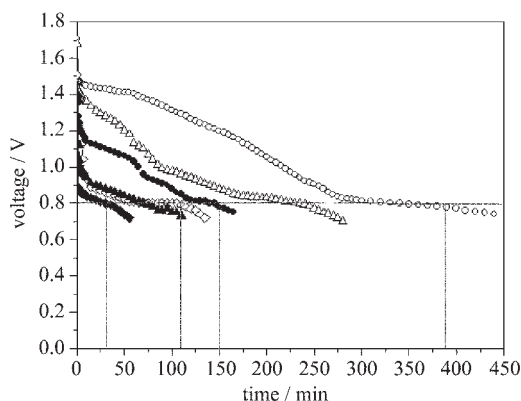


图 10 高铁酸钡与二氧化锰恒阻放电曲线

Fig.10 Constant resistance discharge curves of BaFeO₄ and MnO₂ battery

BaFeO₄: ○ 2.0 k Ω ; △ 1.0 k Ω ; ◇ 0.5 k Ω

MnO₂: ● 2.0 k Ω ; ▲ 1.0 k Ω ; ◆ 0.5 k Ω

4 结 论

以饱和氢氧化钠为电解液, 表观电流密度 30 mA·cm⁻², 温度为 50 °C 条件下, 用电解法可直接制备高铁酸盐电池的正极材料 BaFeO₄。该方法不仅可

以省去化学氧化剂, 还能简化复杂的化学反应步骤。放电实验表明以电化学法制得的高铁酸钡是一种良好的电池正极材料。

参 考 文 献

- [1] Licht S., Wang B., Xu G., Li J. *J. Electrochem. Commun.*, **1999**, **1**, 527.
- [2] Licht S., Naschitz V., Halperin N. *J. Power Source*, **2001**, **101**, 167.
- [3] Licht S., Wang B. *J. Electrochem. Solid State Lett.*, **2000**, **3**, 209.
- [4] Licht S., Naschitz V., Ghosh S. *J. Electrochem. Commun.*, **2001**, **3**, 340.
- [5] Licht S., Wang B., Ghosh S., Li J. *J. Electrochem. Commun.*, **2000**, **2**, 535.
- [6] Licht S., Naschitz V., Liu B., Ghosh S., Halperin N., Rosen D. *J. Power. Source*, **2001**, **1**, 97.
- [7] Licht S., Wang B., Ghosh S. *J. Science*, **1999**, **285**, 1039.
- [8] Licht S., Wang B. *J. Electrochemistry Communication*, **1999**, **1**, 522.
- [9] Kazama F. *J. Water Sci. Tech.*, **1995**, **31**, 165.
- [10] de Luca S. J., Idle C. N., Chao A. C. *J. Water Sci. Tech.*, **1996**, **33**, 119.
- [11] Sharma V. K., Smith J. O., Millero F. J. *J. Environ. Sci. Tech.*, **1997**, **31**, 2486.
- [12] Sharma V. K., Riverera W., Smith J. O., Brien B. O. *J. Environ. Sci. Tech.*, **1998**, **32**, 2608.
- [13] Delaude L., Laszlo P. A. *J. Org. Chem.*, **1996**, **61**, 6360.
- [14] Venkatadri A. S., Wagner W. F. *J. Anal. Chem.*, **1971**, **43**, 1115.
- [15] Unnikrishnan E. K., Kunar S. D., Maiti B. *J. Membrane Sci.*, **1997**, **125**, 269.
- [16] Zakroczynski T., Szklarska-Smialowska Z. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, **132**, 248.
- [17] Martin L. *J. Acta Cryst.*, **1982**, **38**, 2237.
- [18] FENG Chang-Chun(冯长春) et al. *J. Huaxue Shijie (Chemical World)*, **1991**, 102.
- [19] Herber R. H., Johnson D. *Inorg. Chem.*, **1979**, **18**, 2786.

Studies of Electro-generated BaFeO₄ and Its Discharge Properties

LIN Zhi-Hong ZHENG Xi CHEN Ri-Yao CHEN Zhen*

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

The electro-chemical process to produce BaFeO₄ by SPE cation exchange membrane as separator was studied. The dependence of current efficiency on temperature and alkalinity was investigated. XRD and SEM examinations were performed to identify the structure of the obtained ferrate salt. The experimental results demonstrate that the super-iron battery using ferrate salt as cathodic material has several energy and environmental advantage.

Keywords: BaFeO₄ super-iron battery electrochemical synthesis
technique of ion exchange membrane