

纳米 SrTiO₃ 对高铁酸盐电化学性能影响研究

王宏丽¹ 赖琼钰^{*,1} 郝艳静¹ 陈元端¹ 吉晓洋²

(¹ 四川大学化学学院, 成都 610064)

(² 四川大学分析测试中心, 成都 610064)

关键词: K₂FeO₄; BaFeO₄; SrTiO₃; 电化学性能

中图分类号: O614.23; O614.41+1; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1108-05

Nanometer SrTiO₃ Effect on Electrochemical Performance of Ferrate Electrode

WANG Hong-Li¹ LAI Qiong-Yu^{*,1} HAO Yan-Jing¹ CHEN Yuan-Duan¹ JI Xiao-Yang²

(¹ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

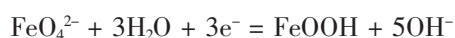
(² Analytical and Testing Center of Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: Two ferrates, K₂FeO₄ and BaFeO₄, had been prepared and characterized by XRD, IR and SEM. The electrochemical tests of the samples were carried out in the voltage range of 0.8~2.0 V and current density of 0.5~3.0 mA·cm⁻². The results indicated that performance of Zn-BaFeO₄ battery was superior to that of Zn-MnO₂ and Zn-K₂FeO₄ batteries. Nanometer SrTiO₃ prepared by Sol-gel method with different ratio was added to the BaFeO₄ cathode in order to improve the discharge performance. The discharge capacity of the BaFeO₄ cathode was increased from 224 mAh·g⁻¹ to 246 mAh·g⁻¹ by addition of 5% nanometer SrTiO₃. The reason of enhancing BaFeO₄ electrochemical performance was discussed.

Key words: K₂FeO₄; BaFeO₄; SrTiO₃; electrochemical performance

0 引言

传统的碱性锌锰电池采用 MnO₂ 作为电池的正极活性物质,虽然其生产技术成熟、性能稳定,但存在放电容量较小、活性物质利用率较低等不足,故寻求高性能、无污染的电极材料成为一个新的研究热点。1999 年以色列科学家 Licht^[1]等发现 Fe(VI)化合物能取代碱性 Zn-MnO₂ 中的 MnO₂ 作为电池的正极材料,阐明了 Fe(VI)在参与放电反应时可以得到 3 个电子被还原为 Fe(III),半反应为:



而传统的 MnO₂ 电池是单个电子的还原过程,因此高铁酸盐作为电池正极材料具有较高的理论比容量、平坦的放电平台,同时具有原材料丰富和最终放电产物 Fe(OH)₃ 对环境友好等优势,所以用高铁酸盐作为正极材料的电池是一种性能理想且有广阔发展前景的新型高能电池。近年来关于高铁酸盐电池及其电极材料 Fe(VI)制备的研究引起了广泛的关注^[2-7]。目前试用于超铁电池的高铁酸盐电极材料主要有 K₂FeO₄、BaFeO₄, 在其中添加一些固体盐类以提高其放电比容量已有一些报道^[8-12]。文献^[13]报道在碱性锌锰电池 MnO₂ 正极中添加纳米 SrTiO₃ 可使电

收稿日期:2005-12-26。收修稿日期:2006-04-07。

四川省基础应用研究基金资助项目(No.川教科 9902)。

*通讯联系人。E-mail: laiqv5@sina.com

第一作者: 王宏丽, 女, 30 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机非金属材料。

池的电化学性能得到改善。本工作通过化学氧化法制备出单相 K₂FeO₄、BaFeO₄, 并进行电化学测试, 对实际放电性能相对优良的 BaFeO₄ 正极材料添加纳米 SrTiO₃ 进行放电性能研究, 在实验中得到了较好的结果, 这方面的工作目前尚未见报道。

1 实验部分

1.1 高铁酸盐的制备

K₂FeO₄ 与 BaFeO₄ 按照文献报道的方法制备^[14]。

1.2 SrTiO₃ 的制备

采用溶胶-凝胶法将 Sr(CH₃COO)₂ 和 H₂O 以物质的量比为 1:10 配成溶液 A, 另将等物质的量 Ti(OC₄H₉)₄ 溶解在 30 mL 无水乙醇中为溶液 B, B 逐滴加入到 A 中, 搅拌 3 h, 待所得的凝胶老化后, 在马弗炉中 850 °C 煅烧 2 h, 得到白色粉末。

1.3 表征

采用日本理学电机公司 D/max-rA 型旋转阳极 X 光衍射仪对物品进行物相和结构分析 (管压: 40 kV, 管流: 100 mA, Cu K α 射线, $\lambda=0.15418$ nm, 扫描范围: 10°~70°); 采用日立公司 S-450 型扫描电子显微镜观察分析样品颗粒的大小和形貌, 电压 5 kV, 电流 30 mA; 采用 Perkin Elmer Spectrum one FTIR 型仪器测定红外光谱, KBr 压片。

1.4 电化学性能测试

将高铁酸盐(K₂FeO₄、BaFeO₄ + SrTiO₃)、乙炔黑、聚四氟乙烯乳液按质量比 80:15:5 进行混合, 以镍网为集流体进行涂片, 负极采用商业电池的锌片, 电解液为 14 mol·L⁻¹ 的 KOH 溶液, 进行电池组装, 在 LandCT2001A 测试系统中室温下进行恒流放电性能测试, 电压为 0.8~2.0 V、电流密度为 0.5~3.0 mA·cm⁻²。分别采用质量分数为 3%、5%、10% SrTiO₃ 与 BaFeO₄ 混合制备电极片进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

K₂FeO₄、BaFeO₄ 的 XRD 如图 1 所示。图 1 中 K₂FeO₄ 各衍射峰位置与标准卡片(70-1523)一致。经计算其晶胞参数为 $a=0.76955$ nm, $b=0.58424$ nm, $c=1.0300$ nm; BaFeO₄ 的 XRD 图与文献一致^[15,16], 属于正交晶系, 正四面体结构。

图 2 为 SrTiO₃ 的 XRD 图, 与标准卡片(89-4934)相一致。根据 Scherrer 公式可计算 SrTiO₃ 的粒径约为 38 nm(未扣除仪器宽化因素影响)。

由此可见所制备的 3 种样品均为单相。

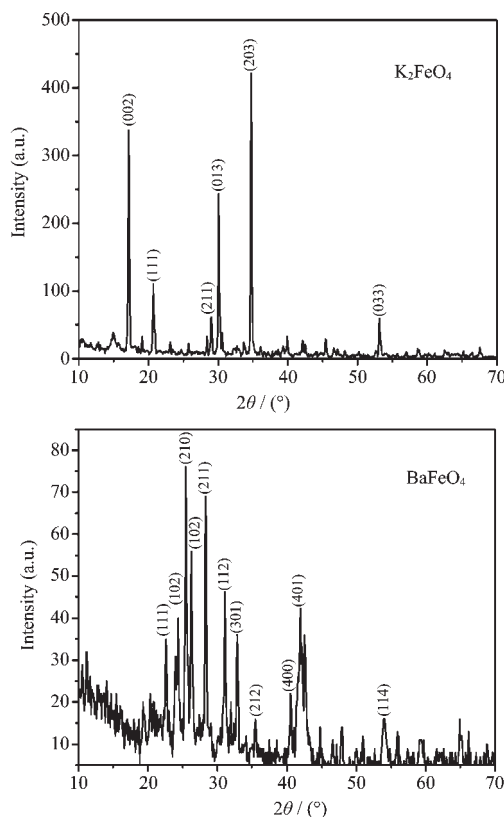


图 1 高铁酸盐样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

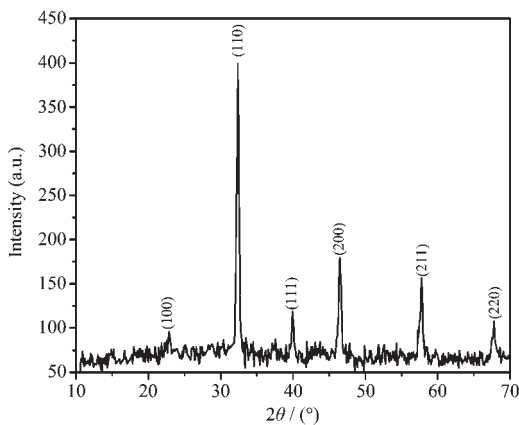


图 2 SrTiO₃ 的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of SrTiO₃

2.2 红外光谱分析

K₂FeO₄、BaFeO₄ 的 IR 谱图如图 3 所示。

六价铁离子具有四面体结构, 属 T_d 点群, 有 2 个三重简并振动。K₂FeO₄ 的阴离子对称性不及 T_d , 而近似 C_3 点群, 其 IR 谱偏离 T_d 较严重, 在图 3a 中 807 cm⁻¹ 出现 1 个特征单峰^[17], BaFeO₄ 则偏离 T_d 更严重, 基频谱带没有出现三重简并而是 3 个分开的

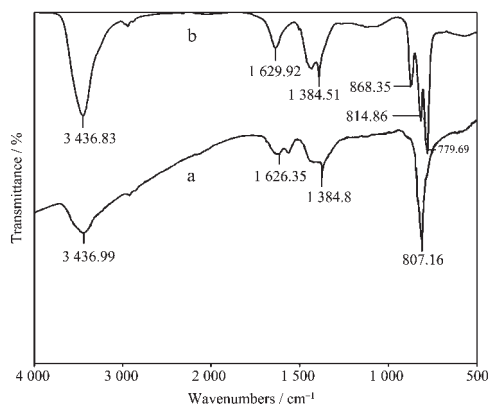


图3 样品的IR谱图

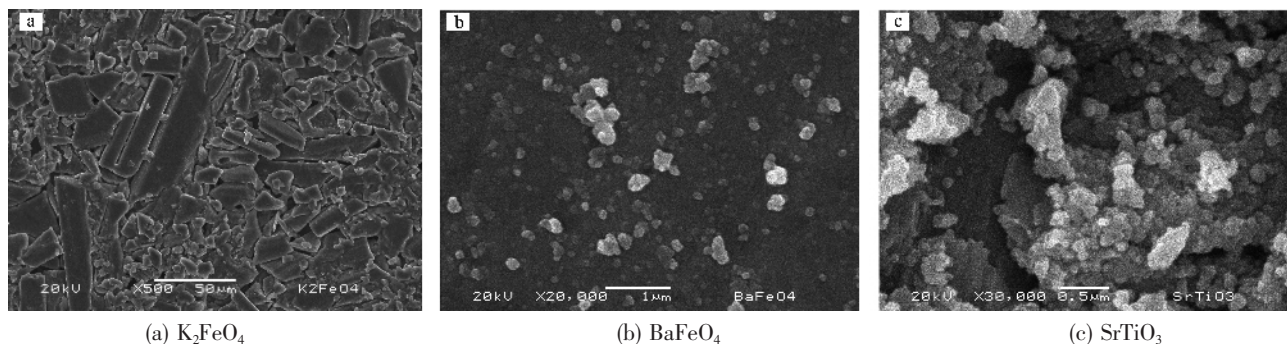
Fig.3 IR spectra of K_2FeO_4 (a) and BaFeO_4 (b)

图4 样品的SEM照片

Fig.4 SEM photographs of the samples

2.4 电化学性能测试

图5为 K_2FeO_4 、 BaFeO_4 、 MnO_2 电极在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的放电曲线。由此图可以看出,碱性 K_2FeO_4 、 BaFeO_4 模拟电池的放电平台比碱性 MnO_2 模拟电池的平台更加高且更加平坦,开路电压分别为 1.61 V 、 1.72 V (MnO_2 为 1.50 V); K_2FeO_4 和 BaFeO_4 电极的放电比容量分别为 $204 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $224 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

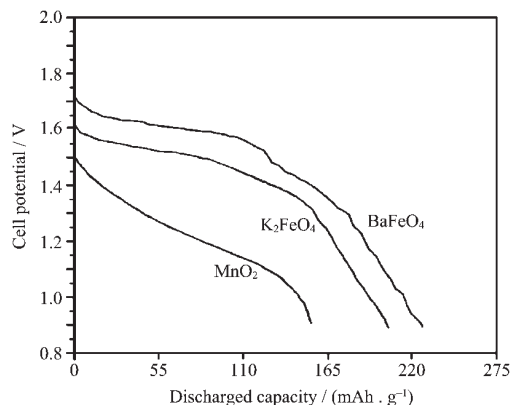


图5 样品恒流放电曲线

Fig.5 Discharge curves of materials in $0.8 \sim 2.0 \text{ V}$, $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

峰,即图3b中 868 cm^{-1} 、 814 cm^{-1} 和 779 cm^{-1} 位置的3个单峰,与文献^[11]结果基本一致。在图a、b中 3436 cm^{-1} 和 1626 cm^{-1} 处吸收峰分别对应于 H_2O 的伸缩振动和弯曲振动; 1384 cm^{-1} 处的吸收峰应归属为C-O伸缩振动峰,这是因为是在测试时,吸收空气中 H_2O 和 CO_2 所引起的。

2.3 SEM分析

图4中a为 K_2FeO_4 SEM照片,由此可见晶体呈长而薄的片状,表面基本光滑。

图4b为 BaFeO_4 SEM照片,由此可见样品为小颗粒晶体,表面基本光滑,大小约为 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 。图4c为 SrTiO_3 SEM照片,其平均粒度约为 50 nm 。

g^{-1} ,而 MnO_2 电极的放电比容量为 $154 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,分别提高了 32.5% 和 45.5% 。可见 BaFeO_4 电极的放电性能大大优于 MnO_2 电极,也优于 K_2FeO_4 电极。从电极的放电机理来看,高铁酸盐是三电子放电过程而 MnO_2 是单电子放电过程,因而高铁酸盐有着比 MnO_2 更高的理论比容量。 BaFeO_4 相对于 K_2FeO_4 在 $14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中溶解性低,通过SEM照片可以看到 BaFeO_4 的粒径远远小于 K_2FeO_4 ,活性物质颗粒越小对提高活性物质的放电效率越有利,所以 BaFeO_4 的电化学性能优于 K_2FeO_4 。

图6为以 $3\% \sim 10\%$ 纳米 SrTiO_3 为添加剂制备碱性 Zn/BaFeO_4 模拟电池的在 $0.8 \sim 2.0 \text{ V}$ 、 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的放电曲线,从图中可以看出在 3% 到 10% 的范围内随 SrTiO_3 量增加 BaFeO_4 放电容量增加,开路电压增高约 20 mV ,放电平台比单纯 BaFeO_4 高约 60 mV 。添加 5% 的 SrTiO_3 后,放电容量更大、放电平台更平坦,当添加 10% SrTiO_3 时, BaFeO_4 放电容量虽然有所增加,但平台放电比容量仅为理论比容量的 55% ,平台放电效率明显降低。由此可见, SrTiO_3 合适的添加量为 5% 。

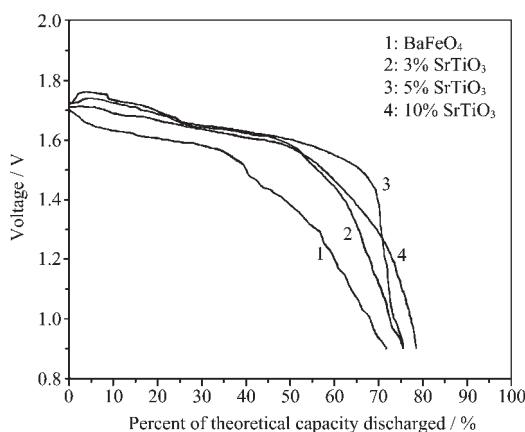


图6 0.5 mA·cm⁻² 下 BaFeO₄ 添加不同比例的 SrTiO₃ 放电曲线

Fig.6 Discharge curves of BaFeO₄ batteries with the addition of different SrTiO₃ in 0.5 mA·cm⁻²

5% SrTiO₃ / BaFeO₄ 和 BaFeO₄ 模拟电池分别在 0.5 mA·cm⁻² 和 3.0 mA·cm⁻² 电流密度下的恒流放电曲线如图 7 所示, 通过对比可以清楚地看到无论是在小电流密度 0.5 mA·cm⁻² 还是在较大电流密度 3.0 mA·cm⁻² 下添加 5% 的纳米 SrTiO₃ 电池的放电平台都更加平坦, 说明添加纳米 SrTiO₃ 后的 BaFeO₄ 电池放电性能明显优于单纯的 BaFeO₄ 电池。

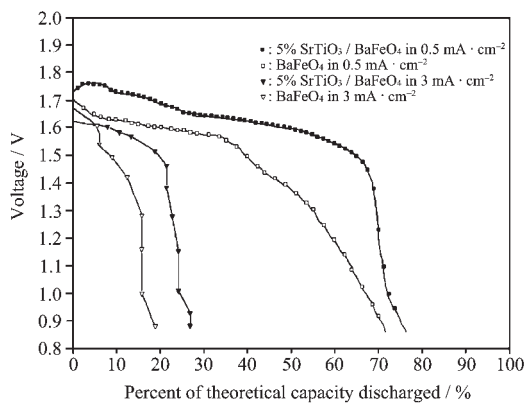


图7 不同电流密度下样品的恒流放电曲线

Fig.7 Discharge curves of different current density

由图 6 及图 7 电化学测试结果可知, 在 BaFeO₄ 电极中均匀分散 5% 纳米 SrTiO₃ 后致使 BaFeO₄ 放电性能增强, 其原因如下分析:

BaFeO₄ 作为正极活性物质在放电过程中发生如下反应:

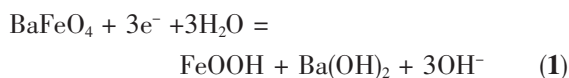


图 8 为 SrTiO₃ / BaFeO₄ 放电产物的 XRD 图, 与图 2 SrTiO₃ 放电前 XRD 相比较, 图 8 中 SrTiO₃ 立方

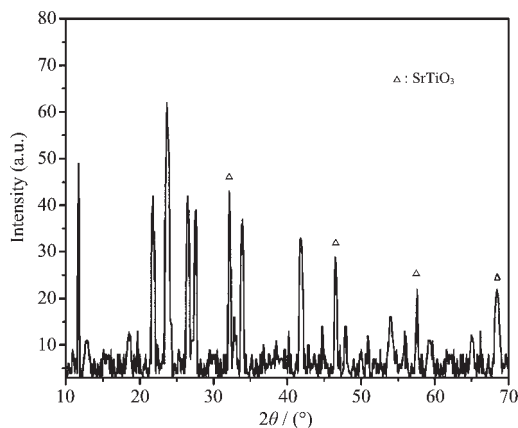


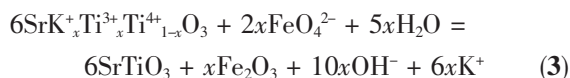
图8 放电产物的 XRD 图

Fig.8 XRD pattern of discharged product

晶体的几个主要衍射峰(110)(200)(211)(220)仍存在, 由此可知 SrTiO₃ 放电前后结构变化较小。放电过程中 SrTiO₃ 在 KOH 电解质溶液存在以下可能首先生成固溶体 $\text{SrK}_x\text{Ti}^{3+}_x\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{O}_3$, 其反应如下:



生成的固溶体 $\text{SrK}_x\text{Ti}^{3+}_x\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{O}_3$ 与高铁酸根发生如下反应:



由方程式(2)、(3)可知 SrTiO₃ 在 BaFeO₄ 的放电过程中起到了催化剂的作用, 在此具有电催化性能。

另外, 因为 SrTiO₃ 在放电过程中生成 $\text{SrK}_x\text{Ti}^{3+}_x\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{O}_3$ 固溶体, 其中 $\text{Ti}^{3+}(\text{TiO}^+)$ 、 $\text{Ti}^{4+}(\text{TiO}^{2+})$ 在同一体系, 电子在 TiO^+ 与 TiO^{2+} 之间转换很容易, 这对增加电子电导率有利, 其过程可用如下方程式表示:



综上分析可知, 由于 SrTiO₃ 的催化作用以及具有使电子电导率增加的功能, 故致使 BaFeO₄ 的放电性能得以提高。

当 SrTiO₃ 增加到 10% 时, BaFeO₄ 放电性能有所下降, 这可能是因为随着 SrTiO₃ 含量增加会影响 BaFeO₄ 颗粒与导电剂碳颗粒之间相互接触之故。有关机理还需要进一步深入地研究。

3 结 论

(1) 采用氧化还原法制备出单相 K₂FeO₄ 与单相 BaFeO₄, 采用溶胶凝胶法制备出约 50 nm 的单相 SrTiO₃。

(2) 采用 KOH 电解质溶液, 在电压范围为 0.8~2.0 V、电流密度为 0.5 mA·cm⁻² 条件下恒流放电, 测

试结果表明高铁酸盐的放电性能明显优于 MnO_2 , BaFeO_4 优于 K_2FeO_4 。

(3) 添加纳米 SrTiO_3 后 BaFeO_4 模拟电池性能较未添加时有所提高, 其中添加 5% SrTiO_3 的 $\text{SrTiO}_3/\text{BaFeO}_4$ 模拟电池在 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下恒流放电时具有较好的放电性能。

参考文献:

- [1] Licht S, Wang B H, Ghosh S. *Science*, **1999**, **258**:1039~1042
- [2] Walz K A, Suyama A N, Suyama W E, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **134**:318~323
- [3] Li C, Li X Z, Graham N. *Chemosphere*, **2005**, **61**:537~543
- [4] Licht S, Vered R T, Halperin L. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(1):A31~A39
- [5] SUN Yan-Zi(孙艳芝), PAN Jun-Qin(潘军青), WAN Ping-Yu(万平玉), et al. *Dianyuan Jishu(Chinese J. Power Sources)*, **2003**, **27**(6):518~521
- [6] Licht S, Naschitz V, Wang B H. *J. Power Sources*, **2002**, **109**:67~70
- [7] Licht S, Wang B H, Ghosh S, et al. *J. Electrochem. Commun.*, **1999**, **1**:522~526
- [8] Licht S, Wang B H, Ghosh S, et al. *J. Electrochem. Commun.*, **2000**, **2**:535~540
- [9] Licht S, Naschitz V, Liu B, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **99**:7~14
- [10] Licht S, Ghosh S. *J. Power Sources*, **2002**, **109**:465~468
- [11] Licht S, Naschitz V, Rozen D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(8):A1147~A1151
- [12] Licht S, Wang B H, Xu G, et al. *J. Electrochem. Commun.*, **1999**, **1**:527~531
- [13] Nardi J C, Swierbut W M. *US* 5895734, 20 Apr. **1999**.
- [14] Audette R J, Quail J W. *Inorganic Chemistry*, **1972**, **11**(8):1094~1098
- [15] Licht S, Naschitz V, Halperin L, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **101**:167~176
- [16] Ni X M, Ji M R, Yang Z P, et al. *J. Crystal Growth*, **2004**, **261**:82~86
- [17] FENG Chang-Chun(冯长春), ZHOU Zhi-Hao(周志浩), JIANG Feng-Sheng(蒋凤生), et al. *Huaxue Shijie(Chemical World)*, **1991**, **3**:102~106