

铁(VI)酸盐正极材料的研究进展**

袁中直^{*1,2} 周震涛¹ 李伟善²

(¹华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510641 ²华南师范大学化学系 广州 510631)

摘 要 铁(VI)酸盐中的 Fe 具有不寻常的高价态+6 价, 可以进行 3 电子还原放电反应, 其还原产物及分解产物无毒无害, 具有新一代“绿色电池”的重要特征。铁(VI)酸盐合成一个半世纪以来, 由于认为它不稳定至今其化学和电化学性质并不很清楚。直到 1999 年以色列科学家 Licht 博士在 Science 上发表研究结果表明铁(VI)酸盐/Zn 电池可以获得比常规碱性电池多 50% 的容量, 铁(VI)酸盐高能电池才又引起深入的研究。本文综述了近年来铁(VI)酸盐作为高能电池正极活性物质的研究进展, 包括改善铁(VI)酸盐稳定性的方法、掺杂修饰(如 SrTiO₃, Co₂O₃, MnO₂, In₂O₃, KMnO₄, (CF_x)_n 等)等改善铁(VI)酸盐正极电化学性能的技术等。

关键词 铁(VI)酸盐 高能电池 正极材料 掺杂

Recent Developments of Ferrate (VI) Salts as Cathode Material in High Capacity Batteries

Yuan Zhongzhi^{1,2}, Zhou Zhentao¹, Li Weishan²

(¹ Institute of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(² Chemistry Department, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract The ferrate (VI) salts that have Fe element in an unusual VI valence state may be one of the best choices of high-energy batteries' cathode material, because ferrates (VI) are capable of the three-electron reduction, their reduction and decomposition products are nontoxic and environment-benign. One and a half century after the K₂FeO₄ synthesis, the chemistry and electrochemistry remains relatively unknown because of the incorrect knowledge of ferrates (VI) instability. The studies of ferrates (VI) used as cathode have been renewed recently. Many achievements have been made after the Israeli scientist Dr. Stuart Licht published their results on Science magazine that the alkaline ferrate (VI)/Zn batteries can provide 50% higher capacity than conventional alkaline batteries. In this article, the reasons of ferrate (VI) salts' instability, methods of avoiding ferrate (VI) salts' decomposition and influences of some modifiers such as SrTiO₃, Co₂O₃, MnO₂, In₂O₃, KMnO₄, (CF_x)_n on electrochemical characteristics of ferrate (VI) cathode are reviewed.

Key words Ferrate(VI) cathode, Alkaline battery, Cathode modifiers

1 前言

Freymy 教授于 1841 年合成了铁(VI)酸钾, 但此后的一个半世纪的时间里, 铁(VI)酸盐的化学性质仍没有得到充分的研究, 所知甚少^[1,2]。铁(VI)酸盐中的铁为+6 价, 可以进行 3 电

袁中直 男, 36 岁, 副教授, 博士生, 现从事应用电化学研究。 E-mail: yuanzz@scnu.edu.cn
国家自然科学基金(20173018)和广东省自然科学基金(011443)资助项目
2001-11-20 收稿, 2002-03-09 修回

子还原而生成 Fe(III)化合物, 是设计高能电池较理想的正极材料选择之一。由于 Fe(VI)酸盐的稳定性差等原因, Fe(VI)酸盐作为电池正极材料的研究停滞不前, 直到以色列科学家 Stuart Licht 等在 Fe(VI)酸盐作为电极活性物质的研究方面取得了突破, 并于 1999 年在美国 Science 杂志上发表研究结果^[3], 证明用 Fe(VI)酸盐作为正极活性物质代替碱性锌锰电池中的正极活性物质, 可以获得比同型号 Zn/MnO₂ 碱性电池高 50% 的电池容量并具有可充性 (两类电池的性能比较见图 1), 从而使这方面的研究再度引起重视。

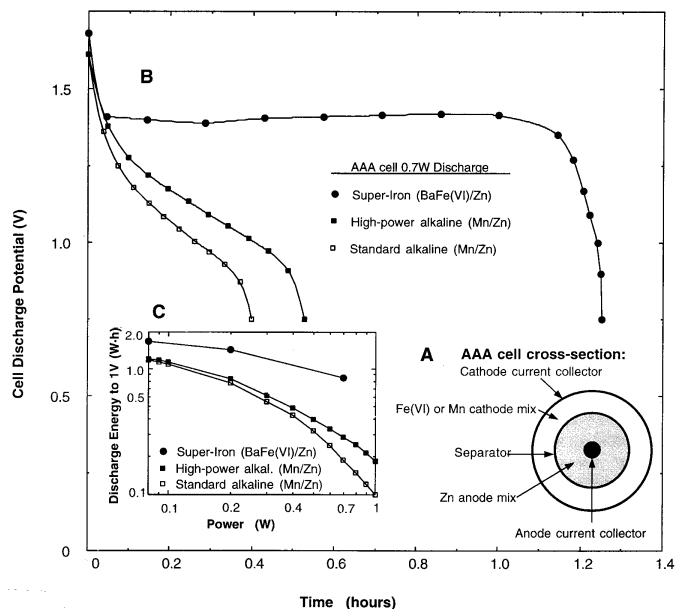
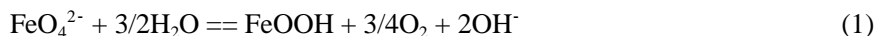


图 1 Fe(VI)酸盐碱性电池与碱锰电池的结构与性能比较^[3]

Fig.1 Comparison of structure and electrochemical characteristics between BaFe(VI)/Zn and conventional alkaline batteries^[3]

2 铁(VI)酸盐不稳定的原因及其环保意义

Fe(VI)酸盐容易按照反应式 (1) 发生分解, 该分解反应在任意温度下的 $\Delta G < 0$, 因此 Fe(VI)酸盐从热力学上来说是不稳定的:



Fe(VI)酸盐具有很强的氧化性, 可以氧化有机物和细菌, 因此将 Fe(VI)酸盐用作水处理剂以及有机合成试剂的研究较多。

事实上 Fe(VI)酸盐在动力学上是很稳定的, 合成的 K_2FeO_4 在干燥环境中稳定, 合成的 BaFeO_4 在普通的潮湿环境中也非常稳定, 实验证明在常温下可稳定数年不变化。Fe(VI)酸盐在强碱性溶液中的溶解度越小, 稳定性越高。

Fe(VI)酸盐不稳定, 其原因是由于痕量的 Ni(II)和 Co(II)对分解反应 (1) 具有很强的催化作用^[3,4], 当 KOH 溶液中 Ni(II)的浓度低于 $0.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, K_2FeO_4 的分解已不能测量出。其它金属离子对分解反应 (1) 的催化作用很小或没有。

1868 年法国人 Georges Leclanche 首创锌锰电池一个多世纪以来, 至今锌锰电池仍是商品化电池中的主流产品。特别是一次电池的使用量远远超过二次电池, 废弃电池的毒性给环境保护带来了巨大的压力。由于 Fe(VI)酸盐在环境中被稀释时, 能分解成无毒无害的 Fe(III)化合物,

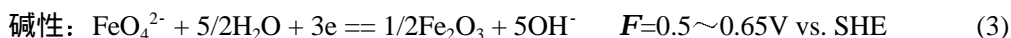
因此 Fe(VI)酸盐比目前几乎所有的电池正极活性材料(如 PbO_2 、 HgO 、 MnO_2 、 NiOOH 等)的环境友好性都要好。Fe(VI)酸盐不但比 MnO_2 具有更高的能量,而且在地壳中 Fe 含量为 5%,也远远高于 Mn 含量 0.1%,Fe(VI)酸盐的来源非常丰富,若被开发成商品电池,有望成为新一代“绿色电池”。

3 改善 Fe(VI)酸盐作为正极活性物质稳定性的措施

从 Fe(VI)酸盐的分解反应式(1)中可以看出,碱性条件有利于 Fe(VI)酸盐的稳定,当受到水的稀释时会促进分解。式(1)所代表的反应是一级反应,所以溶液中的 Fe(VI)酸盐浓度越少,分解速度越慢。因此通常采取下列措施改善 Fe(VI)酸盐作为正极材料时的稳定性。

3.1 使用饱和 KOH 溶液作为电解液

纯 K_2FeO_4 是深紫色结晶粉末, FeO_4^{2-} 溶液在 505nm 有最大吸收峰,在 570nm、390nm 和 675nm 处都有吸收,因此可以通过测量 FeO_4^{2-} 溶液吸光度的方法研究 FeO_4^{2-} 的分解速率。Fe(VI)酸盐具有很强的氧化性,其还原半反应为:



依据 Nernst 公式可知,酸性的增加会进一步提高 FeO_4^{2-} 的氧化性,使之更容易发生还原反应而不稳定,碱性的增强有利于降低 FeO_4^{2-} 的电极电势,即降低 FeO_4^{2-} 氧化性而使 Fe(VI)酸盐更稳定。研究^[5~7]均表明强碱性溶液有利于 Fe(VI)酸盐的稳定。有报道^[5]证明,当强碱电解质使用 LiOH、NaOH、KOH 和 CsOH 时,同样条件下 Fe(VI)酸盐在 KOH 溶液中最稳定,并且稳定性随着 OH⁻ 浓度升高而增强。使用饱和 KOH 溶液(~13.5mol/L)作为电解液时 Fe(VI)酸盐最稳定。该文献数据还表明,高的碱金属阳离子质量、低温和高 OH⁻ 浓度都有利于 Fe(VI)酸盐稳定,并具有累加效应。另外,依据室温下 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}}=[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2=2\times 10^{-15}$ (与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 相同),高浓度的 $[\text{OH}^-]$ 浓度的另一个好处是能使 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 沉淀,降低电解液中的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 浓度,减少它们对 Fe(VI)酸盐分解反应的催化作用,提高 Fe(VI)酸盐的稳定性。

3.2 采用低溶解度的 Fe(VI)酸盐作为正极活性物质

使用低溶解度的 Fe(VI)酸盐作为正极活性物质,一方面是由于 FeO_4^{2-} 的分解反应是一级反应,其分解速率 $r = k[\text{FeO}_4^{2-}]$,因此 Fe(VI)酸盐的溶解度越小,溶液中的 $[\text{FeO}_4^{2-}]$ 浓度越低,分解速率越小。另一方面,使用低溶解度 Fe(VI)酸盐作为正极材料,还可以防止进入电解液中的 FeO_4^{2-} 扩散至负极,造成电池的自放电。

在各种 Fe(VI)酸盐中,较典型的是 K_2FeO_4 和 BaFeO_4 ,前者是较早合成的 Fe(VI)酸盐,其它各种低溶解度的 Fe(VI)酸盐都可以通过与含相应阳离子的化合物和 K_2FeO_4 反应而沉淀出。文献^[8]研究了 Fe(VI)酸盐的溶解度对电池性能的影响,表明在 KOH 水溶液中,比 K_2FeO_4 溶解度更小的 BaFeO_4 具有更好的放电性能。考虑同离子效应,在 KOH 溶液中加入饱和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 可以降低 BaFeO_4 的溶解度(由于 $\text{Ba}^{2+} + \text{FeO}_4^{2-} = \text{BaFeO}_4$,KOH 与 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的混合电解液也可以降低 K_2FeO_4 的溶解度),这样 6mol/L KOH 与饱和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的混合溶液作电解质(BaFeO_4 的溶解度 $< 2\times 10^{-4}$ mol/L),可以得到与 12mol/L KOH 电解质一致的放电曲线。同样基于溶解度的考虑,Fe(VI)酸盐在有机溶剂中也是“不溶”的和稳定的,因此 Fe(VI)酸盐也可以用于非水电解质电

池中, 如锂电池或锂离子电池中代替相应的正极材料^[9]。例如在含 1mol/L LiClO_4 的乙腈电解质溶液中, 可以获得 394mAh/g K_2FeO_4 的高放电容量。从现在的研究进展来看, 使用 BaFeO_4 作为正极活性物质是较好的选择, 此外 SrFeO_4 的放电性能仅次于 BaFeO_4 , 但比 K_2FeO_4 好^[10]。

4 Fe(VI)酸盐正极的制备及性能

Fe(VI)酸盐由于可以进行 3 电子放电, 因而具有较高的理论容量。几种 Fe(VI)酸盐与 MnO_2 的理论放电容量比较列于表 1。但是在制成电池后如何获得更高的实际容量和库仑效率, 则是在电池设计中需要研究的课题, 目前取得的进展主要在以下几方面。

表 1 几种 Fe(VI)酸盐及 MnO_2 的理论放电容量比较 (容量单位: mAh/g)

Tab.1 The theoretical capacities of Ferrate (VI) salts and MnO_2 (mAh/g)

活性物质	Na_2FeO_4	K_2FeO_4	Li_2FeO_4	Ag_2FeO_4	CaFeO_4	SrFeO_4	BaFeO_4	MnO_2
理论容量	485	406	601	236	505	387	303	308

4.1 Fe(VI)酸盐正极的制备

正极活性物质 Fe(VI)酸盐的制备方法有三类: 次氯酸盐氧化法、电解氧化法和过氧化物氧化法。以色列 Licht 等^[10~12]使用次氯酸盐氧化法在实验室制备电池级的 K_2FeO_4 、进而制备 BaFeO_4 和 SrFeO_4 , 并对作为电池正极材料的 Fe(VI)酸盐的分析方法进行了研究和总结^[13]。而电解氧化法则以铸铁或纯铁在 NaOH 或 KOH 溶液中直接电解生产 Fe(VI)酸盐, 具有较好应用前景^[14~18]。

对于水性电解质 Fe(VI)酸盐碱性电池, 完全可以使用碱锰电池相同的电解液和相同的结构 (如图 1 的右下角), 正极活性物质采用 BaFeO_4 、 SrFeO_4 和 K_2FeO_4 的超细粉末。为改善正极活性物质的导电性和提高电荷转移效率, 通常加入超细颗粒的导电剂^[12, 19], 例如 $1\mu\text{m}$ 石墨粉、碳黑、金属粉 (如 Fe 粉等), 或它们的混合物等。文献^[12]还研究了氟化石墨(CF_x)_n 在 Fe(VI)酸盐正极中所起的作用, 证明使用 BaFeO_4 活性物质, 添加 3% KMnO_4 和用 6mol/L KOH 电解液制成的常规 AAA 碱性电池中, 正极中添加 $1\mu\text{m}$ 石墨粉和压缩碳黑, 可以有效保证放电效率和高放电电压, 而添加 10(wt)% 氟化石墨聚合物(CF_x)_n 时, 阴极极化使得放电电压由 1.5~1.6V 降低至 1.2~1.3V, 但是却能维持高的放电效率, 即能有效支持 BaFeO_4 的还原放电反应。利用这一现象, 可以通过在正极加入不同量的氟化石墨聚合物的方法来控制放电电压。

正极集流体可以使用铁网、泡沫 Ni、泡沫 Fe、泡沫 Al 等, 采用涂膏法或压制法等方法制作正极。

4.2 掺杂对 Fe(VI)酸盐正极活性的影响

Fe(VI)酸盐作为活性物质已可以代替碱锰电池中的 MnO_2 、Ni/MH 电池中的 NiOOH 以及锂离子电池中的正极活性物质^[9]。在碱性电解液中, 影响 Fe(VI)酸盐的电荷转移性能的因素可以参照 MnO_2 和 NiOOH 的影响因素进行研究, 它们在许多方面具有一定的相似性。例如当用 Zn 或铁作负极时, Fe(VI)酸盐碱性电池的放电电压在 1.1~1.55V^[5, 20]。这些活性物质的还原半反应如下:



4.2.1 掺钛酸盐对 Fe(VI)酸盐正极性能的影响 已有许多研究表明, 在碱性二氧化锰正极中, 掺杂 Bi、Pb、Tl 和钛(IV)酸盐, 有利于改善 MnO_2 的可逆性和电荷转移性能。Licht 等^[12,21]基于同样的思路, 研究了掺杂对 Fe(VI)酸盐库仑效率的影响, 发现中、高电流密度($\sim 3\text{mA}/\text{cm}^2$)下, BaFeO_4 比 K_2FeO_4 的放电性能好、放电容量高, 但是在 K_2FeO_4 正极中加入 5(wt)% SrTiO_3 , 可以将 K_2FeO_4 的 3e 放电效率由 $\sim 68\%$ 提高到 77%。除 SrTiO_3 以外, 其它钛酸盐、 TiO_2 以及 Sn、Ru、Ce、La、Eu、Nd 的氧化物的添加, 对 Fe(VI)酸盐 3e 放电效率的改善不明显。

4.2.2 Co(III)、Mn(IV)、In(III)对正极性能的影响 在 Fe(VI)酸盐正极中添加某些氧化物, 虽对电荷转移的 Faraday 效率影响不大, 但可改变放电电压^[21]。如图 2 表明, Fe(VI)酸盐正极中掺杂 Co_2O_3 , 由于 Co_2O_3 具有较好的电催化作用, 可以降低阴极极化, 提高放电电压 $\sim 150\text{mV}$ 。在 Fe(VI)酸盐正极中掺杂 MnO_2 , 则会降低放电电压 $\sim 200\text{mV}$ 。利用这一特性, 可以对 Fe(VI)酸盐高能电池的放电电压进行调节。另外, 在 MH/Fe(VI)酸盐电池的正极中掺杂 In_2O_3 , 可以改善电池的循环寿命, 降低充电电压 $10\sim 200\text{mV}$ 。

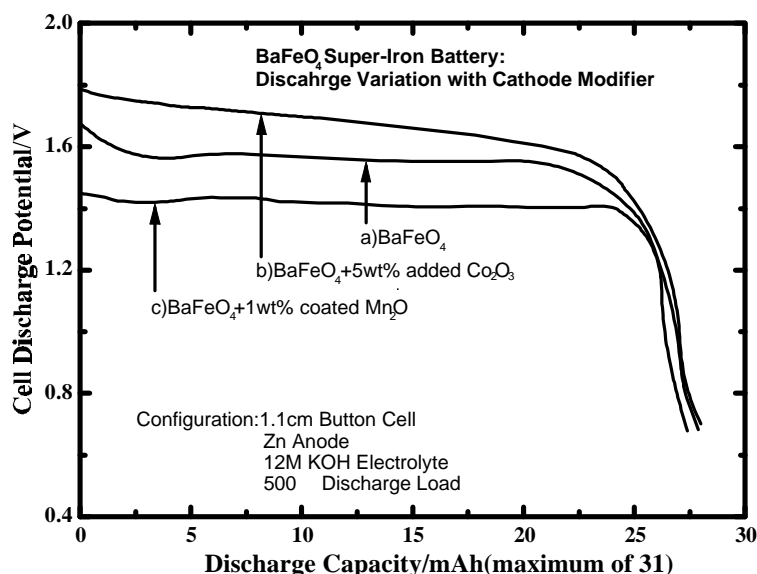
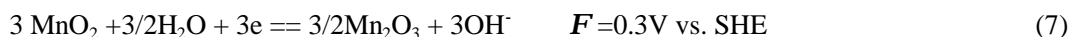
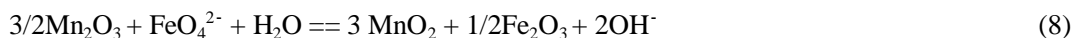


图 2 掺杂氧化物修饰剂对碱性 BaFeO_4/Zn 电池放电曲线的影响^[21]
Fig. 2 Influence of oxide modifiers on discharge characteristics of alkaline BaFeO_4/Zn battery^[21]

MnO_2 的掺入可降低 Fe(VI)酸盐电池的放电电压, 其机理是由于正极掺杂的 MnO_2 也能发生放电反应:



接着其放电产物 Mn_2O_3 可以与 FeO_4^{2-} 发生如下化学反应:

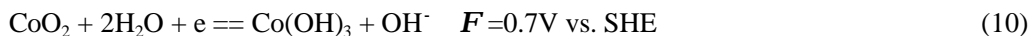


FeO_4^{2-} 在 MnO_2 的催化下发生还原反应, 使得其还原电位向 MnO_2 的还原电位靠拢, 放电电压降低。

同样, 拌入正极的 Co_2O_3 粉末在碱性条件下生成 $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 能被 FeO_4^{2-} 氧化成 $\text{Co}(\text{IV})$:

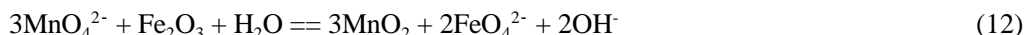
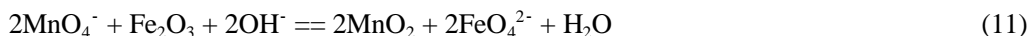


然后, $\text{Co}(\text{IV})$ 可发生放电反应 (10) 并具有较高的还原电位, 从而提高了 $\text{Fe}(\text{VI})$ 酸盐电池的放电电压。



4.2.3 高锰酸盐对 $\text{Fe}(\text{VI})$ 正极的激活作用 高锰(VII)酸盐由于也可以进行 3e^- 放电反应而生成 MnO_2 , 所以也曾被作为高能电池的正极活性物质而进行研究^[22~24]。

K_2FeO_4 在潮湿的环境中长期储存时发生分解反应而生成 Fe_2O_3 , 原来紫黑色粉末中开始出现铁锈色, K_2FeO_4 电化学活性大大降低或处于钝化状态, 导电性下降, 电极处于钝化状态, 放电容量大幅降低。此时若加入少量高锰(VII)酸盐 (如 KMnO_4 、 NaMnO_4 等) 或锰(VI)酸盐, 则可以通过发生下述反应而除掉 Fe_2O_3 , 恢复 K_2FeO_4 的正极活性^[21], 恢复之后的正极放电曲线, 与纯 K_2FeO_4 的正极放电曲线一致。



加入 2(wt)%~5(wt)% 的 KMnO_4 就足以使钝化的 $\text{Fe}(\text{VI})$ 酸盐正极再生, 发生再生反应后在铁(VI)酸盐颗粒表面覆盖了一层 MnO_2 , 由于 MnO_2 在 KOH 溶液中的溶解度非常低, 从而对 K_2FeO_4 的溶出具有一定的阻挡作用, 进一步提高 K_2FeO_4 的稳定性。 KMnO_4 转化为 MnO_2 , 也减少了 KMnO_4 进入溶液的量, 防止自放电。由于产生 MnO_2 的量较少, 对放电电压的影响并不大。 KMnO_4 的引入采用有机溶剂法: KMnO_4 可溶于无水乙腈, 而 K_2FeO_4 或 BaFeO_4 不溶于乙腈, 这样将铁(VI)酸盐粉末浸入 KMnO_4 乙腈溶液中搅拌, 然后通过抽真空干燥除去乙腈, 获得表面覆盖定量高锰酸盐或锰酸盐的高铁(VI)酸盐粉末。

5 展望

与目前所有的电池正极活性物质相比, $\text{Fe}(\text{VI})$ 酸盐具有来源丰富和非常好的环境友好性等特点, 并可以在不改变电池生产工艺的情况下, 直接代替许多一次和二次电池如碱锰、镍镉、镍氢、锂或锂离子电池中的正极材料。 $\text{Fe}(\text{VI})$ 酸盐在水性、非水性电解液中均具有较好的电化学性能, 其放电电压可以通过添加各种正极添加剂进行调节, 而不会影响 $\text{Fe}(\text{VI})$ 酸盐的放电效率。随着 $\text{Fe}(\text{VI})$ 酸盐制备技术的提高、 $\text{Fe}(\text{VI})$ 酸盐电池技术研究的进一步深入, $\text{Fe}(\text{VI})$ 酸盐作为正极材料的高能电池可能成为新一代的“绿色环保电池”。

参考文献

- [1] Johnson M D, Read J F. Inorg. Chem., 1996, 35:6795.
- [2] Goff H et al. J. Am. Chem. Soc., 1971, 93:6058~6065.
- [3] Licht S, Wang B, Ghosh S. Science, 1999, 285:1039~1042.
- [4] Veprek-Siska J, Ettel V. Chem. Ind., 1967, 1967:548.
- [5] Licht S. USP 6033343, 2000.
- [6] Schreyer J et al. Anal. Chem., 1951, 23:1312~1314.
- [7] 王立立, 曲久辉 等. 东北电力学院学报, 1999, 19(1):6~10.
- [8] Licht S, Wang B et al. Electrochem. Comm., 1999, 1(11):522~526.
- [9] Licht S, Wang B. Electrochem. Solid-state Lett., 2000, 3(5):209~212.
- [10] Licht S, Naschitz V et al. Electrochem. Comm., 2001, 3(7):340~345.
- [11] Licht S, Naschitz V et al. J. of Power Sources, 2001, 99(1-2):7~14.
- [12] Licht S, Wang B et al. Electrochem. Comm., 2000, 2(7):535~540.

- [13] Licht S, Naschitz V et al. J. of Power Sources, 2001, 101: 167~176.
- [14] Bouzek K, Schmidt M J et al. Electrochem. Comm., 1999, 1(9):370~374.
- [15] Bouzek K, Schmidt M J et al. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1999, 74(12):1188~1194.
- [16] Bouzek K, Flower L et al. J. Appl. Electrochem., 1999, 29(5):569~576.
- [17] Bouzek K et al. Electrochim. Acta 1998, 44(4):547~557.
- [18] 雷鹏举, 曲久辉, 王佳音. 环境科学学报, 1998, 18(4):380~384.
- [19] 林东风, 高学平 等. 一种电池的正极与制造方法及用途. CN1268779A. (2000 年 10 月 4 日).
- [20] 林东风, 高学平 等. 高能高铁-铁电池. CN1271186A. (2000 年 10 月 25 日).
- [21] Licht S, Wang B et al. Electrochem. Comm., 1999, 1(11):527~531.
- [22] Licht S, Marsh C. USP:5 549 991,1996.
- [23] Licht S. Electrochem. Comm., 1999, 1(1):33~36.
- [24] Licht S, Peramunage D, Myung N. J. Phys. Chem., 1998, 102:6780.