

绿色高容量电池材料高铁酸钡的制备及性能研究

谢文菊 童海南 张永录

(福建省生态产业绿色技术重点实验室,武夷学院生态与资源工程学院,武夷山 354300)

摘 要 先用溶胶-凝胶法制备出铁酸钡,再把铁酸钡做成电极,经过电解氧化得到高铁酸钡;通过制备模拟电池,研究了不同充放电制度、不同充电时间对高铁酸盐生成的影响;运用循环伏安和交流阻抗等测试方法对高铁酸盐作为正极材料的充放电机理进行了研究;并运用了 X 射线衍射仪研究了高铁酸盐的晶型结构、纯度等主要性质。结果表明:850℃制备的铁酸盐电极充放电性能较佳,放电容量为 44mAh/g,850℃制备的铁酸盐电极循环次数达到 1280 次,放电容量未出现明显下降,为制备二次高铁电池提供了依据;且高铁酸盐的特征峰较突出,生成效率较好。

关键词 铁酸盐,高铁酸钡,电解法,电化学性能

Preparation and performance of barium ferrate(VI) as high-capacity and environment-friendly battery material

Xie Wenju Tong Hainan Zhang Yonglu

(Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, College of Ecological and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300)

Abstract Barium ferric acid was prepared by sol-gel method. Then barium ferrite was made into an electrode, barium ferrate was obtained by electrolytic oxidation. By prepared simulation battery, the effects of different charging systems and different charging times on the formation of ferrate were studied. The mechanism of charging and discharging of ferric acid as a positive electrode was studied by using cyclic voltammetry and ac impedance. XRD was used to study the crystal structure and purity of ferric acid. Experiments showed that the charge-discharge performance of electrode prepared at 850℃ was better, the discharge capacity was 44mAh/g, the cycles of electrode reached 1280 times. The discharge capacity was not decreased significantly, which provided a basis for the preparation of two high iron batteries. It can be seen from XRD results that the characteristic peak of ferrate was prominent and the efficiency was better.

Key words ferrate, barium ferrate, electrolytic process, electrochemical property

高铁酸盐具有较高的理论放电比容量,且放电产物对环境没有污染,因此是碱性一次电池正极的理想替代品。高铁酸盐的高纯度制备、稳定性和实际放电比容量的提高对深入研究高铁酸盐电池具有重要意义。随着环境的恶化和人们对环保要求的迫切需要,对环境友好性的绿色氧化剂和正极活性物质高铁酸盐的制备和应用越来越受到人们的关注。早在 1841 年, Fremy 就开始尝试合成高铁酸钾^[1]。100 年后, Thompson 等利用次氯酸盐氧化法制得了纯度和产率都较高的高铁酸钾^[2]。随后有人以高铁酸钾为原料合成了其他的高铁酸盐^[3]。在 20 世纪 70 年代人们发现高铁酸钾可用作一种非氯型高

效水处理剂,从而引起人们对高铁酸盐,尤其是高铁酸钾研究的重视^[4]。1999 年, Licht 等^[5]在 Science 上首次提出高铁化合物可作为正极活性材料,用于水溶液体系的高铁碱性电池。自此以后,高铁酸盐作为新型化学电源的正极活性物质,以其诸多诱人的潜在优势而受到电化学界的广泛关注。目前,国内外有关高铁酸钾的制备方法主要有 3 种:干法、湿法和电解法^[6-8]。高温氧化法由于反应放热,温度升高快,容易引起爆炸,目前采用较少。氧化法是以次氯酸盐为氧化剂,容易产生有毒的氯气,工艺条件需要严格的控制。1974 年, Murmann 等^[9]提出用电解法制备高铁酸钠溶液,1984 年, Deininger 等^[10]报

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(201510397008);武夷学院校科研基金(XL201502);福建省中青年教师教育科研项目(JAT170593)

作者简介:谢文菊(1986-),女,硕士,讲师,主要研究方向为纳米功能材料。

道用电解法制备高铁酸钠浓溶液并合成出高铁酸钾晶体;2003年,杨长春^[11]用KOH电解液直接电解出高铁酸钾晶体。采用溶胶-凝胶法制备铁酸盐,然后进行电解即可在阳极获得高铁酸盐,且有较好的结合力和稳定性,所得铁酸盐的颗粒较好,电解效果也较好。

本研究主要采用溶胶-凝胶法制备出铁酸钡,再把铁酸钡做成电极,经过电解氧化得到高铁酸钡;通过制备模拟电池,研究了不同充放电制度、不同充电时间对高铁酸盐生成的影响;运用循环伏安和交流阻抗法对高铁酸盐作为正极材料的充放电机理进行研究;并运用X射线衍射仪研究了高铁酸盐的晶型结构、纯度等主要性质。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

KOH、BaCl₂、Bi(NO₃)₃、乙二胺四乙酸(EDTA)、Fe(NO₃)₃,均为AR,国药集团化学试剂有限公司。

直流充放电仪(TC53型),新威尔电子有限公司;电动搅拌器(DW-1型)、恒温水浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司;甘汞电极(232型),康宁电光技术有限公司;电化学分析仪(RST5200F型),郑州世瑞思仪器科技有限公司;X射线衍射仪(XRD,D8 Advance型,Cu,K α 射线),德国Bruker公司。

1.2 铁酸钡(BaFe₂O₄)的制备

实验采用Fe和Ba原子摩尔比为1:1,金属离子:EDTA=1:1.2(摩尔比),使用4:1(体积比)氨水调节溶液pH。

溶胶-凝胶法制备铁酸钡的工艺流程:称取10.41g Fe(NO₃)₃·9H₂O和6.30g BaCl₂·2H₂O,使Fe和Ba原子的摩尔比为1:1,置于烧杯1中加入一定量的蒸馏水混合均匀;另取一烧杯2称取18.09g EDTA,用4:1氨水溶解并调节pH=7~8;将烧杯2中溶解的EDTA倒入烧杯1中,混合均匀,调节pH=7~8,调节体积为350mL;然后将烧杯1置于恒温水浴锅内,外部温度为100℃,内部温度为85℃,不断搅拌,约4h后获得干凝胶。

将获得的干凝胶置于烘箱中干燥,再置于马弗炉中灼烧,分别选取650℃、750℃和850℃进行对比,然后自然冷却后取出,得到铁酸钡颗粒,分别记作铁酸钡-650、铁酸钡-750和铁酸钡-850。研磨后获得铁酸钡粉末,进行研究电极的制备。

1.3 研究电极的制备

将3种铁酸钡粉末分别置于玛瑙研钵中研磨均匀后,加入活性炭,一起研磨至均匀粉末后,加入聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素(CMC)和水,研磨至黏稠状膏体,涂于泡沫镍板,自然烘干。压片制成电极,分别记作电极-650、电极-750和电极-850,然后进行充放电实验。

2 结果与讨论

将所得极板作为正极,负极采用储氢合金负极,电解液为10mol/L KOH溶液,组成模拟电池,进行充放电测试及交流阻抗、循环伏安(CV)测试,确定各种性能,并进行XRD测试。

2.1 电性能分析

2.1.1 充放电性能分析

充电制度为:0.4C,150min;放电制度为:0.1C,终止电压1.0V。在此条件下对电极-650、电极-750和电极-850进行充放电测试,结果见图1。

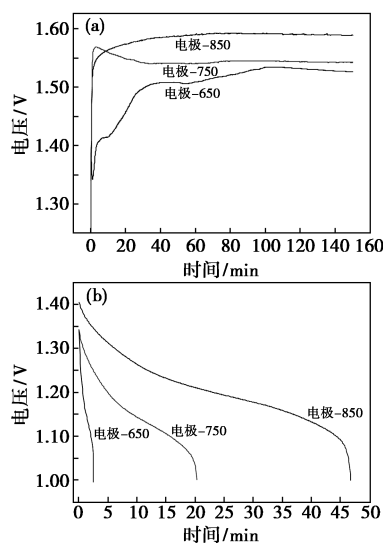


图1 电极-650、电极-750和电极-850的充放电曲线图(a)和放电曲线图(b)

由图1(a)可知,电极-650的充电平台最高,电极-850的充电平台最低,电极-750的充电平台居中,三者的充电曲线均有一定幅度的波动,其中电极-650波动较小,且较快达到稳定,电极-850波动较大,达到稳定较缓慢,电极-750居中。由充电曲线的波动及到达稳定的时间可以预见电极-850的充电性能较为优越,电极-650的充电性能较差,电极-750居中。

由图1(b)可知,电极-650、电极-750和电极-850的放电曲线变化趋势大体相同,放电平台相差不大;

电极-850 的放电时间为 47min, 电极-750 的放电时间为 20min, 电极-650 的放电时间为 3min。由此可得, 随着灼烧温度的提高, 所制铁酸钡的活性越好, 越容易被氧化制备高铁酸钡。

2.1.2 循环性能分析

电极-650、电极-750 和电极-850 的放电容量与循环次数关系曲线见图 2。由图可知, 电极-650、电极-750 和电极-850 的放电容量随循环次数的增加都有一定幅度的波动, 呈下降趋势, 但下降幅度相对于放电容量不是很大, 说明高铁酸钡具有较好的循环性能, 为制备二次电池提供了依据。电极-650 的放电容量为 3mAh/g, 电极-750 的放电容量为 17mAh/g, 电极-850 的放电容量为 44mAh/g, 说明电极-850 的充放电性能最好。

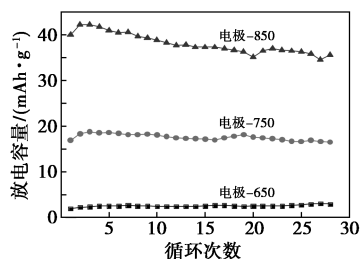


图 2 电极-650、电极-750 和电极-850 的放电容量与循环次数关系曲线图

为了探究高铁电池的循环性能, 采用电极-850 进行充放电实验, 共进行 1280 次充放电实验, 结果见图 3。由图可知, 电极-850 的放电容量随循环次数的增加呈现波动下降趋势, 下降趋势较为缓和, 至实验终止, 放电容量未出现明显下降, 说明高铁电池具有良好的循环充放性能, 为制备二次高铁电池提供了事实依据。

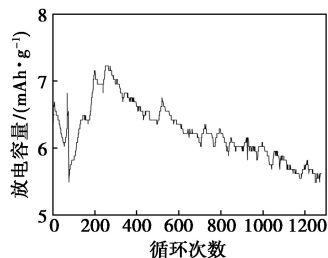


图 3 电极-850 放电容量与循环次数关系曲线图

2.2 CV 分析

按照三电极两回路体系, 采用电极-650、电极-750 和电极-850 分别制备未充电电极, 电极面积为 4cm^2 , 辅助电极为铅板电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 电解液为 10mol/L KOH 溶液, 扫速分别为 2mV/S、5mV/S、10mV/S、20mV/S、30mV/S、

40mV/S、50mV/S 和 60mV/S, CV 曲线见图 4。

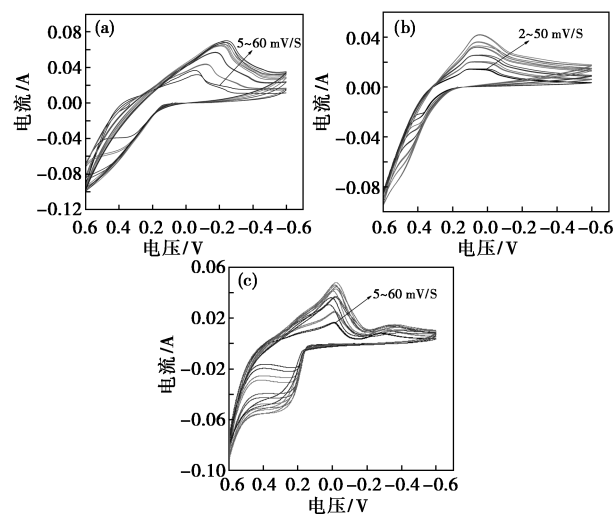


图 4 电极-650(a)、电极-750(b)和电极-850(c)的 CV 曲线图

由图可知, 电极-850 的 CV 曲线析氢峰较为尖锐, 峰形明显, 峰值分别在 0.04A 和 0.1A 左右, 高铁酸盐的氧化和还原峰较电极-650 和电极-750 突出, 有较突出的峰形, 可知其高铁酸盐生成效率很好, 扫速对 CV 曲线形状的影响不大, 曲线较平稳, 峰值偏移的幅度也较小。

2.3 交流阻抗分析

电极-850 充电前后的 Nyquist 和 Bode 图见图 5。由图可知, 电极-850 充电后的电阻也是明显变小, 未充电电极的半圆较为明显, 充电后 Nyquist 曲线半圆更加明显, 且未充电电极的半圆直径小于充电后电极的半圆。

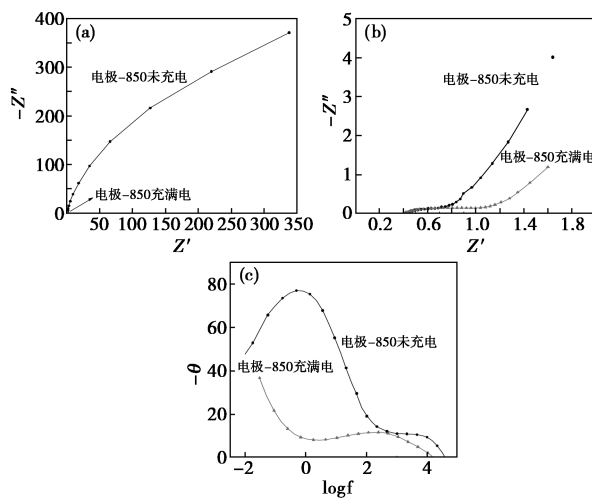


图 5 电极-850 充电前后的 Nyquist(a—b)和 Bode 图(c)
(图 b 为局部放大图)

2.4 XRD 分析

电极-750 和电极-850 的 XRD 谱图见图 6。由

图可知,将电极-750的XRD谱图作为底部参比,其出现的峰值较少,部分峰在3个曲线上均有出现,且峰高变化较小部分峰仅在其峰图中出现,证明其充放电时进行了转换。

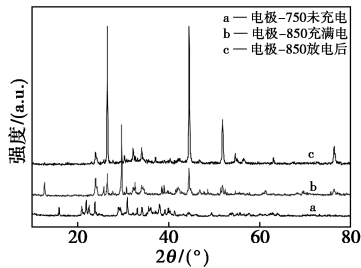


图6 电极-750和电极-850的XRD谱图

对比电极-850放电前后的XRD谱图可知,放电前后峰图发生的变化较大,放电后的峰更加尖锐,XRD谱图中杂峰较少,充满电时高铁酸盐的特征峰较突出,较放电后尖锐,但杂峰较多。高铁酸盐特征峰出现较多, $2\theta=22.0^\circ$ 、 24.8° 、 48.6° 和 52.9° 等处均出现特征峰,证明在电极中存在高铁酸盐,放电后高铁酸盐的量明显减少,电极-850放电前后的各个特征峰峰形均较为明显,充满电的峰形易于辨认,证明高铁酸盐的生成效率较好。

3 结论

采用铁酸盐电解法制备出了高铁酸钡。850℃制备的铁酸盐电极充放电性能较佳,放电容量为44mAh/g,850℃制备的铁酸盐电极循环次数达到1280次时,放电容量并未出现明显下降,可知该电池的循环能力较好,为制备二次高铁电池提供了依

据。该方法可用于制备高铁电池,也可用于进行高铁酸盐的相关研究。XRD结果表明,高铁酸盐的特征峰较突出,生成效率较好。

参考文献

- [1] 衣宝廉.燃料电池—高效、环境友好的发电方式[M].北京:化学工业出版社,2000,50-55.
- [2] 黄焯,屠海令,张翼强,等.质子交换膜燃料电池的研究开发与应用[M].北京:冶金工业出版社,2000,111-113.
- [3] 邵志刚,衣宝廉,韩明,等.PEMFC膜电极三合一组件的制备方法[J].电池,2000,30(6):269.
- [4] 韩琦,董文艺.新型高效水处理剂高铁酸钾的研究进展[J].环境科学与技术,2012,35(2):200-205.
- [5] Licht S,Wang B,Ghosh S.Energetic iron(VI) chemistry: the super-iron battery[J].Science,1999,285(5430):1039-1042.
- [6] Sharma V K.Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of organic compounds: kinetics and mechanism[J].Coordination Chem Rev,2013,257:495.
- [7] Erik M Casbeer,Sharma V K,Zuzana Zajickova,et al.Kinetics and mechanism of oxidation of tryptophan by ferrate(VI)[J].Environ Sci Technol,2013,47(9):4572.
- [8] Luo Zhiyong,Meagan Strouse,Jiang Jiaqian,et al.Methodologies for the analytical determination of ferrate(VI): a review[J].J Environ Sci Health (part A),2011,46(5):453.
- [9] Murmann R K,Robinson P R.Experiments utilizing FeO_2 for purifying[J].Water,1974,8(8):543-547.
- [10] Deininger J P.Process for making potassium ferrate [Fe(VI)] by the electrochemical formation of sodium ferrate: US, 4435256[P].1984-03-06.
- [11] 杨长春,高杰.固体高铁酸钾制备方法:中国,1488782[P].2004-04-14.

收稿日期:2017-11-28

(上接第135页)

考虑到绝热层成型气囊的承压限制及使用成本,一般认为绝热层成型压力只要大于2.5MPa,就可以获得较好的粘接效果。

3 结论

EPDM绝热层由于受到其主胶化学结构的影响,导致其与壳体粘接较为困难,绝热层/壳体粘接强度主要受到以下因素影响:

(1)胶粘剂:选择与绝热层配方相匹配的胶粘剂会提高绝热层与推进剂的粘接强度。

(2)粘接工艺:粘接工艺对于粘接强度及制品质量有较大的影响。

(3)硫化温度:硫化温度适当降低会提高绝热层与壳体的粘接强度。

(4)硫化压力:在一定范围内,提高硫化压力会提高绝热层与壳体的粘接强度。

参考文献

- [1] 邹德荣.用于固体火箭发动机绝热层的RTV硅橡胶[J].有机硅材料,2000,14(6):15-17.
- [2] 何永祝,吕璐,罗国勤.提高EPDM绝热层生熟界面粘接性能研究[J].中国胶粘剂,2010,19(11):14-17.
- [3] 邹德荣,王维明.金属/三元乙丙橡胶粘接工艺研究[J].粘接,2002,23(1):43-44.
- [4] 李辉,邓德凤.三元乙丙橡胶粘接工艺研究[J].航天制造技术,2011,6(3):36-38.

收稿日期:2017-11-30