

2003-08-28

## Synthesis and Electrochemical Properties of K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>

Ning ZHOU

Shi-hai YE

Yong-long WANG

Xue-ping GAO

Dong-feng LIN

Zuo-xiang ZHOU

De-ying SONG

---

### Recommended Citation

Ning ZHOU, Shi-hai YE, Yong-long WANG, Xue-ping GAO, Dong-feng LIN, Zuo-xiang ZHOU, De-ying SONG. Synthesis and Electrochemical Properties of K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(3): 253-258.

DOI: 10.61558/2993-074X.1513

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss3/1>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 高铁酸钾电化学性能研究

周宁, 叶世海\*, 王永龙, 高学平, 林东风, 周作祥, 宋德瑛

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

**摘要:** 主要研究正极材料高铁酸钾的合成以及用它作为正极活性物质在一次性碱性电池中, 于不同浓度电解质溶液和不同放电电流下的放电性能. 发现其在  $9 \text{ mol/L}^{-1}$  KOH 溶液中放电容量最高, 并表现出良好的放电平台特性.  $0.4 \text{ C}$  时, 放电容量可达  $521.3 \text{ mAh/g}$ . XRD 分析表明, 放电后产物为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 由此提出相关可能的放电反应机理.

**关键词:** 高铁酸钾; 放电性能; 正极材料; 放电容量

**中图分类号:** O 611.4

**文献标识码:** A

早在 1841 年, Ferry 就首次合成了高铁酸钾<sup>[1~4]</sup>, 但在随后的一个多世纪里其发展却是非常缓慢的, 这主要是由于它的不稳定性和生产条件的苛刻性造成的. 1999 年, 以色列理工学院 Stuart Licht 教授<sup>[5]</sup>介绍了以高铁酸盐替代  $\text{MnO}_2$  用作电池正极材料并进行了一些初步的研究, 显示出其电化学性能的优越性, 为高铁酸盐的应用开辟了一条新途径, 但这项工作的研究在国内才刚刚起步. 目前, 有关高铁酸钾的制备方法主要是电解法<sup>[1,2]</sup>, 高温过氧化物法<sup>[3]</sup>和次氯酸盐氧化法<sup>[4]</sup>. 本文采用并探索改进以次氯酸盐氧化法制备高纯度高铁酸钾, 进而系统地研究了电解液浓度和放电速率对高铁酸钾电极的放电性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 高铁酸钾的制备与纯度分析

以  $\text{KMnO}_4$  (AR) 与浓  $\text{HCl}$  (AR) 混合制  $\text{Cl}_2$ , 通入冰浴的 KOH 溶液中, 得到  $\text{KClO}$  后, 倒入三颈瓶, 在搅拌下加入  $15.07 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  晶体粉末. 保温  $20^\circ\text{C}$ , 搅拌 2 h 后得到  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  母液.

将上述  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  母液溶于  $62.5 \text{ mL } 9.6 \text{ mol/L KOH}$  溶液中, 随后用离心机分离出粗品. 先将粗品溶于  $80 \text{ mL } 2.57 \text{ mol/L KOH}$  溶液, 再直接抽滤到  $5^\circ\text{C}$  的  $12 \text{ mol/L KOH}$  中, 反复 2 次, 重结晶得到纯度较高(一般  $> 94\%$ ) 的  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  产品. 抽滤过程所使用的滤纸为玻璃纤维滤纸

收稿日期: 2003-04-02

\* 通讯联系人, Tel: 23504820, E-mail: Yeshihai@nankai.edu.cn

国家自然科学基金(50002005), 天津市自然科学基金(013606811), 基础研究重大项目前期项目(2001CCA05000)和国家重点基础研究发展规划(2002CB211800)资助

(whatman GF/A). 所得产品依次用正己烷脱水, 异丙醇, 甲醇脱碱, 乙醚加速干燥. 烘干后, 经氧化还原滴定法分析纯度(达到 95 %).

## 1.2 极片成型与电池组装

将  $K_2FeO_4$ , 乙炔黑, PTFE 按质量比 70 25 5 混合. 加入异丙醇作分散剂, 压成片. 50 ℃ 烘干后, 称重, 将泡沫镍包覆在正极片表面, 并用油压机压成极片. 负极材料采用高活性 Zn 粉. 电解质溶液为不同浓度的 KOH 溶液. 隔膜为微孔尼龙无纺布, 按正负极容量比为 1 1.5 组装成密封模拟电池.

## 1.3 放电性能的测试

在 LandCT 2001A 测试系统中以恒电流放电制式完成电池放电性能测试. 放电速率分别为 0.1 C, 0.2 C, 0.4 C 和 1 C, 放电截止电压为 0.5 V.

# 2 结果与讨论

## 2.1 电解液浓度

高铁酸钾遇水易分解, 其分解反应式为:



但在碱性溶液中, 其稳定性相对有所提高, 在 KOH 溶液中, 其溶解度随 KOH 浓度而变化. 溶解度的变化势必影响电池的电化学性能, 所以在放电性能研究中电解质溶液浓度的选择极为重要. 本文分别以不同浓度的 KOH 溶液作为电解质溶液, 高活性锌粉为对电极, 研究了  $K_2FeO_4$  电极的初始放电性能.

如果电解液浓度太稀, 活性物质将会部分溶解. 为防止  $K_2FeO_4$  的快速溶解, 本文尝试在其外部包覆一层泡沫镍, 这在一定程度上可较好地阻止  $K_2FeO_4$  快速溶解. 表 1 为  $K_2FeO_4$  电极在不同浓度 KOH 溶液中于 0.1 C 下的放电容量. 放电截止电压分别为 1 V 和 0.5 V. 图 1 给出相应的放电曲线.

表 1 0.1 C 下不同浓度 KOH 溶液中高铁酸钾放电容量

Tab. 1 The capacity of  $K_2FeO_4$  in different concentration of KOH electrolytes

Concentration of KOH electrolyte/ mol $L^{-1}$	5	6	7	9	11	12	13
The voltage of discharging platform/ V (endpoint voltage 1 V)	1.5	1.8	1.7	1.7	1.6	1.6	1.5
Capacity / mAh $g^{-1}$ (endpoint voltage 1 V)	144.4	205.6	258.3	265.9	189.5	165.6	113.5
Capacity / mAh $g^{-1}$ (endpoint voltage 0.5 V)	147.0	224.1	274.1	368.3	378.5	273.0	280.1

据表1,在 KOH 溶液浓度从 5 mol/L ~ 13 mol/L 范围内,不论放电截止电压是 1 V 还是 0.5 V,其放电容量的起落变化都分别在 9 mol/L 和 11 mol/L 处出现峰值,但从电池实际应用的角度考虑,放电截止电压通常多为 1 V,故 9 mol/L KOH 溶液应当是首选的最佳浓度.这是因为,若电解液的浓度过稀,则将加速高铁酸钾的溶解,尽管可采取相应的措施延缓和阻止其溶解,但溶解还是不可能完全避免,从而导致活性物质因溶解而损失,对放电容量产生了不利影响.又如电解质溶液过浓,则由于 OH<sup>-</sup> 离子的电导率变小,必然造成电解液的欧姆极化加大,使得电池放电容量主要集中在低放电电压区,难免对实际应用产生了限制,这从图1中放电曲线的平台电压也可以得到进一步证实.图1表明,如电解质溶液浓度偏低,其放电平台电压值较大,而当电解液浓度偏大时,则电压值较小(见表1).这主要是由于离子电导率随 KOH 浓度的变化而变化所致(见图2).从图2看,虽然 5 mol/L KOH 电解液的离子电导率和 7 mol/L 的相差不多,但表1给出,两者的放电平台电压却相差很大,这无疑乃为高铁酸钾之溶解性造成的.简言之,倘如电解液浓度过稀,必将导致 K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> 的溶解损失加大,这就相当于其在很高的速率下进行放电,故而降低了其放电平台电压.

## 2.2 大电流放电性能

实验表明,对高铁酸钾以 9 mol/L KOH 溶液作为电解液是一个比较适宜的浓度.表2及图3各给出在此实验条件下于不同速率下的放电容量,其放电截止电压分别为 1 V 和 0.5 V.

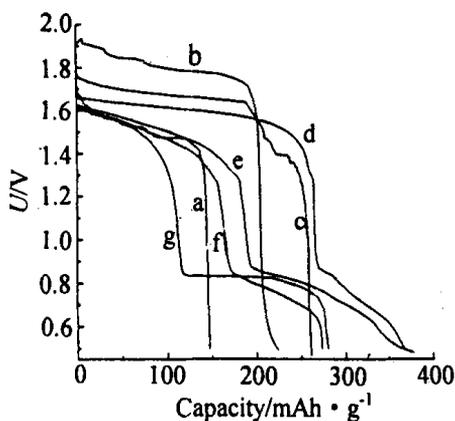


图1 0.1 C 下不同浓度 KOH 溶液中高铁酸钾电极放电曲线

Fig. 1 Discharge curves of the K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> in different concentration of KOH electrolytes

a) 5 mol/L, b) 6 mol/L, c) 7 mol/L, d) 9 mol/L, e) 11 mol/L, f) 12 mol/L, g) 13 mol/L

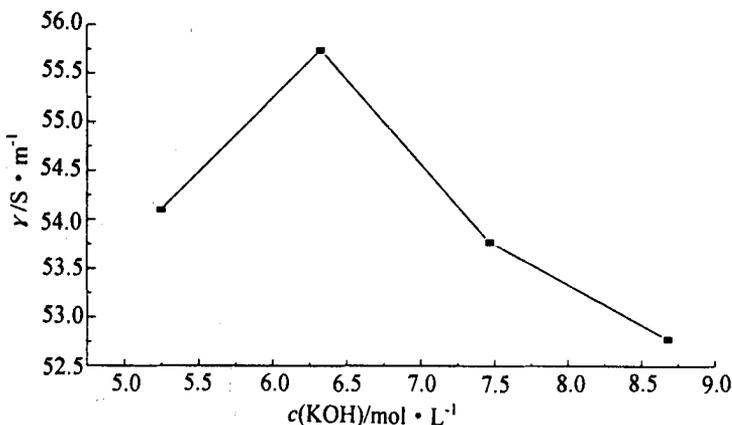


图2 KOH 溶液离子电导率随浓度变化曲线

Fig. 2 Variation of the ions electroconductivity with KOH concentration

表 2 9 mol/L KOH 溶液不同放电速率下的容量

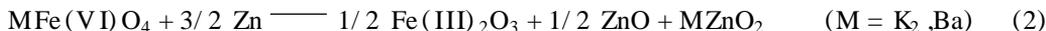
Tab. 2 Capacity of  $K_2FeO_4$  under different discharge rate (9 mol/L KOH)

Discharge Rate	0.1 C	0.2 C	0.4 C	1 C
Capacity/ mAh $\cdot g^{-1}$ (endpoint voltage 1 V)	265.9	301.4	521.3	231.5
Capacity/ mAh $\cdot g^{-1}$ (endpoint voltage 0.5 V)	368.3	351.0	605.2	321.5

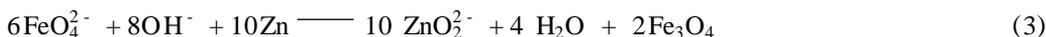
表 2 表明,放电容量以 0.4 C 的最高,0.2 C 的次之,1 C 的最低.这主要与高铁酸钾的稳定性有关.对 0.1 C 放电,因一般放电时间较长,其间将有一小部分活性物质受电解液的影响而变质.而对 0.2 C 或 0.4 C 放电,由于放电电流比 0.1 C 的大,相应的放电时间也短些,这种效应就弱得多.但对于 1 C 放电,虽其放电时间最短,却因放电电流相对较大,反而造成放电容量下降.

### 2.3 高铁酸钾放电后结构分析

图 4 示出以 9 mol/L KOH 为电解液的高铁酸钾极片经放电之后的 XRD 衍射图谱.如图可见,撇开镍的 3 条主峰(即图中带“·”)外,样品中主要含  $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$  和  $Fe_3O_4$ .据表 2,在 9 mol/L 电解液中,0.4 C 放电的比容量为 521.33 mA/g,如按理论容量推算,则当  $FeO_4^{2-}$  完全转变为  $Fe^{2+}$  时,其比容量可达 541.3 mA/g;若  $FeO_4^{2-}$  完全转变为  $Fe^{3+}$ ,相应的比容量为 405.98 mA/g. Stuart Licht 等人<sup>[6]</sup>曾经探讨过高铁酸钾的放电反应机理,认为若以 Zn 作对电极,且分解产物为  $Fe(III)_2O_3$ ,则反应式为:



然据本文研究,  $K_2FeO_4$  的放电产物乃为  $Fe_3O_4$ . 故其放电反应可认为是:



## 3 结 论

通过  $KClO$  在强碱性条件下氧化  $Fe( )$  为  $Fe( )$ , 从而制得高铁酸钾,经分析其纯度达到 97% 以上.在 9 mol/L KOH 电解液中,以 0.1 C 放电,截止电压为 1V 时,其容量可达 260 mAh/g 以上,并表现出很好的放电平台性能;如以 0.4 C 放电,相应的比容量可以达到 521 mAh/g. 该  $K_2FeO_4$  电池放电后的产物,经 XRD 衍射分析得出最终产物为  $Fe_3O_4$ .

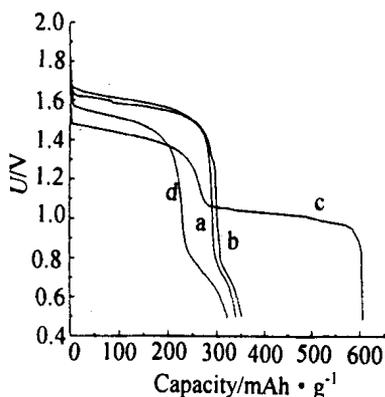


图 3 9 mol/L KOH 溶液中不同放电速率下放电曲线

Fig. 3 Discharge curves under different discharge rate in 9 mol/L KOH solution

a) 0.1 C, b) 0.2 C, c) 0.4 C, d) 1 C

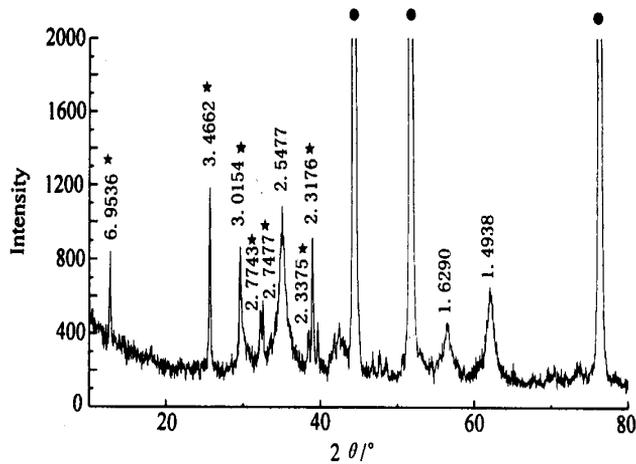


图 4 高铁酸钾放电后产物的 XRD 图谱

带 的峰表示  $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ , 其它的峰表示  $Fe_3O_4$

Fig. 4 XRD patterns of discharged product of  $K_2FeO_4$

The peak value with \* means  $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ , others means  $Fe_3O_4$

## Synthesis and Electrochemical Properties of $K_2FeO_4$

ZHOU Ning, YE Shi-hai, WANG Yong-long,

GAO Xue-ping, LIN Dong-feng, ZHOU Zuo-xiang, SONG De-ying

(Institute of new energy material chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The  $K_2FeO_4$  used for new positive electrode materials was prepared. The primary batteries were used in different concentration of electrolyte and different currents. In 9 mol/L KOH, the capacity was the best. The higher the concentration of electrolyte, the lower the electric potential was. When the batteries discharged in 0.4 C, the capacity reached 521.3 mAh/g. By XRD, we gave the reasonable explanations for the discharge products of  $K_2FeO_4$ . Possible mechanism of discharge is discussed.

**Key words:** Potassium ferrate, Discharge, Positive material, Capacity

## References :

- [1] Schoal. Electrochemical synthesis of potassium Fe(VI) ferrate[J]. Science Review. ,1975 ,199(57) :322 ; 1976 ,P.B ~ 247 ,312.
- [2] Paul J. Process for marking potassium ferrate (Fe(III)) by the electrochemical formation of sodium ferrate [P]. U. S. P. 1984 , No. 4 435 256.
- [3] Zhi- Yuan Li , Jian- Guo Zhao , Li- Hong Wei. The conversion of ferrate by sodium superoxide [J]. Industry of Inorganic Salt , 1995 , 3 :10 ~ 13.
- [4] Li Z Y , Zhao J G. The preparation , property and utility of potassium Fe(VI) ferrate[J]. Chemical Review , 1993 , (7) : 19 ~ 23.
- [5] Stuart Licht , Wang Baohui. Insoluble Fe(VI) compounds: effects on the super-iron battery[J]. Science , 1999 , 285(13) :
- [6] HaiQiao Zhang. The research of Ni-H cell in low temperature[D]. Tianjin: Nankai University ,2001.

www.cnki.net