

技术进展

绿色超铁电池放电性能研究进展

王春艳¹, 杨倩², 王宝辉¹

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江大庆163318; 2. 清华大学化工系, 北京100084)

摘要:介绍了导致超铁电池不稳定的因素,分析了BaFeO₄电极的放电能量大大优于MnO₂电极,也稍优于K₂FeO₄电极的主要原因。同时提出了通过添加剂改善阴极材料或更换阳极材料可以提高超铁电池的放电性能。

关键词:超铁电池;高铁酸盐;放电性能

中图分类号:O646.21

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)03-0017-04

Progress in discharging performance of green super-iron battery

WANG Chun-yan¹, YANG Qian², WANG Bao-hui¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The factors causing super-iron battery unstable is introduced. The main reason is analyzed about the discharge energy of BaFeO₄ pole being much better than that of MnO₂ pole and a little better than that of K₂FeO₄ pole. At the same time, the discharge performance of super-iron battery can be increased by improving the cathode materials with additives or replacing the anode materials.

Key words: super-iron battery; ferrate boride; discharge performance

随着社会经济的发展,近几年来,锌锰电池具有放电容量大、比能量较高、低温性能良好、性能可靠等优点^[1],在人们的生活中得到了广泛的应用。目前我们广泛应用的电池废弃后不仅对生存环境造成严重的污染(如Mn、Hg、Pb污染),且浪费许多宝贵的自然资源(如Ag、Ni、Li、Co金属等)。面临着自然资源的日益萎缩,生存环境的日益破坏,新型绿色环保电池成为我们一直追求的目标。

1999年,Licht教授等^[2-3]研究发现了高铁酸盐能取代MnO₂作为电池的正极材料。首先高铁酸盐物质在电池反应中可以得到3个电子,而MnO₂只是单电子放电,因而超铁电池具有较高的理论比容量;其次,铁基电池的原料来源广又廉价易得;再者,阴极材料高铁酸盐在水中还原产物氢氧化铁的絮凝作用具有氧化杀菌和絮凝去污双重要求,且游离出的Fe³⁺、Fe²⁺对人体还有补铁、补血的功效^[4]。因此超铁电池完全符合人们对环境环保的要求,是真正的绿色环保型电池,其发展前景广阔。

1 超铁电池的不足

随着人们对绿色化学电源需求的日益扩大和现有电极材料资源的日益萎缩,高铁酸盐系列化合物有可能成为一个重要的换代产品。近几年有关高铁

酸盐的研究对超铁电池的发展奠定了坚实的基础,但超铁电池要得到实际应用还有以下问题要解决。

1.1 超铁电池不稳定

1.1.1 高铁酸盐的不稳定性

高铁酸盐的不稳定,给超铁电池的制作特别是电池的储存带来困难,使其在各领域中的应用受到了明显的限制,因此,研究其稳定性的影响因素具有重要意义。贾汉东等^[5]发现FeO₄²⁻具有明显的热力学不稳定性,要根本解决FeO₄²⁻的不稳定问题,从热力学角度是不可能的。但物质热力学的不稳定不等于动力学上也不稳定。王立立等^[6]发现在pH=10~11时,FeO₄²⁻表现非常稳定,当pH=8~10时的稳定性也较好,在pH=7.5以下FeO₄²⁻的稳定性急剧下降。在微酸性的水中,高铁离子瞬间分解。Schreyer等^[7]研究发现,高铁酸盐的初始浓度对FeO₄²⁻的分解有明显影响,溶液越稀越稳定。王善颀等^[8]在其制备过程中添加了Na₂SiO₃·9H₂O、CuCl₂·2H₂O等稳定剂,可提高高铁酸盐的产率和稳定性。Glee等^[9]进行了精确实验,在pH=9.4~9.7时,K₂FeO₄在水中的分解速度最低。

1.1.2 高铁酸盐的溶解度对电池的影响

在传统的碱性电解质中只有溶解度低的高铁酸盐才更适合作为碱性电池中的正极材料,这是为了

收稿日期:2010-11-16

作者简介:王春艳(1985-),女,硕士生,研究方向为新能源化学与环境科学;王宝辉(1960-),男,博士后,教授,博士生导师,目前的研究方向是新能源化学与油气田应用化学,目前的主要工作包括:新型电源(绿色高能电池和太阳能)研究与应用、油气田废水(气)监测与处理新技术的研究,Wangbaohui60@163.com。

尽量减少高铁酸盐溶解态分解所造成的损失,同时还能减小向负极的扩散和氧化时的自放电^[10]。

高铁酸盐的溶解性对其组成的电池性能也有一定的影响,目前人们研究较多的高铁酸盐就是 K_2FeO_4 与 $BaFeO_4$ 两种。Licht 等^[11] 研究发现, K_2FeO_4 在不同浓度的碱性电解质中的溶解度差异较大,随着碱浓度的增加可大大降低 K_2FeO_4 的溶解度,并指出在 KOH 电解质中加入一定量的 $Ba(OH)_2$ 可降低 K_2FeO_4 的溶解度。在碱的水溶液中, $BaFeO_4$ 的溶解度与 K_2FeO_4 完全不同, $BaFeO_4$ 溶解度随碱浓度的增加而增大。但在加入 $Ba(OH)_2$ 的 KOH 电解液中, K_2FeO_4 和 $BaFeO_4$ 溶解度均随着 $Ba(OH)_2$ 的浓度增加而减少^[10]。

在碱性超铁电池中虽然 K_2FeO_4 与 $BaFeO_4$ 是一种难溶的电解质,但它们仍然有一定的溶解性。溶解产生的 FeO_4^{2-} 经扩散穿透无选择性隔膜后,在锌负极上还原生成的微粒状的铁对锌负极会产生严重的析氢自放电现象,甚至会引起正负极之间的短路^[12]。

1.1.3 隔膜选择的影响

以 $Zn-K_2FeO_4$ 碱性的超铁电池, Zn 和 KOH 电解液反应,将导致自放电产生氢气还原正极活性物 K_2FeO_4 , 这个问题始终是研究者面临的一道难题,由于负极产生的氢气可以穿透过隔膜将 K_2FeO_4 还原,因此可以通过寻找一种孔径较小的,可以削减氢气顺利通过隔膜,以提高超铁电池的放电性能^[13]。

1.2 超铁电池的自放电性

在碱性电池中,高铁酸盐的溶解度已经很低了,但溶解在碱性电解质溶液中的微量 Fe^{6+} 将与负极锌膏形成腐蚀原电池,导致电池自放电。此外,放电产物吸附在隔膜上使电池内阻增大,将阻止电池的进一步放电。对超铁电池电化学性能产生极为不利的影 响。高铁酸盐放电后, Fe^{3+} 的存在对 FeO_4^{2-} 有明显的催化作用,随着 Fe^{3+} 的加入,初始阶段反应激烈,慢慢 FeO_4^{2-} 分解趋于平缓,因此 Fe^{3+} 对 FeO_4^{2-} 的催化属于自催化作用^[6],如果能解决自分解问题,对高铁酸盐的放电性能能有很大的提高。

2 超铁电池放电特性分析

2.1 放电特性的对比

Licht 等^[14] 进行了高铁酸钾与高铁酸钡、二氧化锰放电性能的比较,发现高铁酸钾电池的开路电压为 1.75 V,比高铁酸钡超铁电池 (1.85 V) 低 0.10 V,比 $Zn-MnO_2$ 高 0.10 V,并且 K_2FeO_4 无论大电流还小电流放电能量均高于 MnO_2 ,而低于 $BaFeO_4$ 放电能量, $Zn-K_2FeO_4$ 和 $Zn-BaFeO_4$ 的理论放电量分别为 475 Wh/kg 和 419 Wh/kg,要高于 $Zn-MnO_2$ 的 323 Wh/kg。所以 $BaFeO_4$ 电极的放电能量大大优于 MnO_2 电极,也稍优于 K_2FeO_4 电极。

2.1.1 高铁酸盐放电性能优于 MnO_2

从放电反应机理看,在 MnO_2 电化学过程中,是按照一种固相质子扩散机理进行^[15],固相中质子扩散速度很小,引起了较大的浓差极化,使正极电位不断变负。作为一种难溶性电解质高铁酸,它的放电过程是按照固液两相溶解平衡进行的, FeO_4^{2-} 的浓度受其溶度积常数 K_{sp} 的制约^[16],因此,高铁电极的电极电位不受放电过程的影响,放电曲线非常平坦。

其次,在碱性溶液中,超铁电池可进行多电子放电,与碱性锌锰电池相比,后者为单电子放电,因此无论是从放电容量还是放电能量上,超铁电池都优于普通锰电池。

最后,从阴极材料的大小来看, MnO_2 微粒要比高铁酸盐的微粒大很多,实际测定锰粉微粒的直径为 15 ~ 20 μm ,而钾盐的直径为 7 ~ 10 μm ,钡盐微粒的直径仅为 2 ~ 3 μm ^[17],由此可见,与电解液以及导电体石墨之间反应,高铁酸盐有更大的接触面积,使高铁酸盐能更有效地参与放电。因而钡盐和钾盐有着比 MnO_2 更高的实际利用率。

2.1.2 $Zn-BaFeO_4$ 放电性能优于 $Zn-K_2FeO_4$

K_2FeO_4 的不稳定性和大溶解度导致同为超铁电池的 $Zn-BaFeO_4$ 、 $Zn-K_2FeO_4$ 的放电容量相差较大。在电解液中 K_2FeO_4 的溶解度大于 $BaFeO_4$ 的溶解度,在电解液中溶解的 FeO_4^{2-} 通过隔膜扩散到

(上接第 16 页)

[2] 李金花,李惠林. 浅议中医学在新医学模式下的发展潜力[J]. 陕西中医学院学报,2007,30(2):5-6.
 [3] 赵青春,王明艳. 山茱萸及含山茱萸中药复方抗衰老研究进展[J]. 中医药信息. 2010,27(1):113-116.
 [4] 叶怀义,龚赋岚,尚明,等. 甘草黄酮抗衰老作用的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2004,20(1):93-94.

[5] 贾建昌,韩涛. 红景天抗疲劳作用机理的研究进展[J]. 甘肃中医,2005,18(11):45-48.
 [6] 孙涛. 关于亚健康研究的思考[J]. 世界中西医结合杂志,2007,2(1):56-58.
 [7] 梁渊,田怀谷,卢祖洵. 生物-心理-社会医学模式的理论构成[J]. 中国社会医学杂志,2006,23(1):13-15. ■

负极,与锌膏反应导致电池自放电,自放电产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 又吸附在隔膜上导致电池内阻增大;同时 K_2FeO_4 易分解为 Fe_2O_3 ,也导致了电池内阻的增大,这样就影响了电池放电容量。导致以高铁酸钡为电极的超铁电池具有更高、更长的放电平台,相比以高铁酸钾为电极的超铁电池具有更大的放电容量。因此 BaFeO_4 电极的放电性能稍优于 K_2FeO_4 电极^[18]。

2.2 放电电流对放电特性的影响

从图1可知,高铁酸盐电池的放电性能明显优于碱锰电池。这主要是因为,在 MnO_2 电极中,尤其大电流放电下,质子在固相中的扩散缓慢,锰粉颗粒表面生成 MnOOH 的速度远远大于其在锰粉表面转移的速度,使得锰粉颗粒内部的 MnO_2 还没有充分还原时,放电电压就已经降到终止电压,这样使得 MnO_2 电极的实际利用率较小。高铁电极的放电过程作为一种固液两相溶解平衡过程,在放电过程中高铁酸盐颗粒内部的活性物质,可以不断地从颗粒内部转移到电极表面放电。

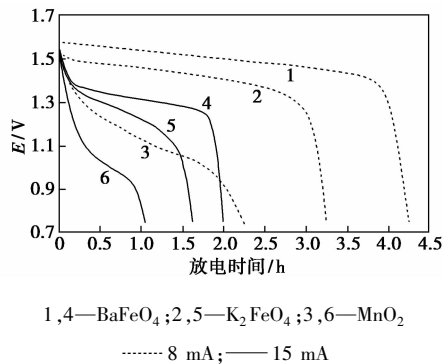


图1 40 mAh K_2FeO_4 、 BaFeO_4 和 MnO_2 电极的中、重负荷放电曲线^[17]

放电电流越大,电池的比容量相应就越小。这是因为当电池以大电流放电时,电池除欧姆内阻所引起的较大容量损失之外,还加上了由极化内阻所引起的容量损失;相反以小电流放电时,电池容量损失主要是欧姆内阻所引起的,由极化内阻所引起的容量损失很少。因此电池的放电比容量和放电效率都相应减小。

3 添加剂对超铁电池放电性能的影响

干燥的高铁酸钾在 198°C 以下仍能稳定存在^[19],在潮湿的环境下 K_2FeO_4 长期暴露将逐渐生成 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物, K_2FeO_4 转变为红褐色的 Fe^{3+} 的氧化物,降低了超铁电池的放电容量^[20]。高铁酸盐

的理论放电比容量很高,但 K_2FeO_4 电池的放电效果不太理想。因此有必要通过物理或化学等方法提高 $\text{Zn}-\text{K}_2\text{FeO}_4$ 电池的放电性能。

3.1 通过添加剂改善阴极材料的性能

近几年人们一直在寻求一种合适的添加剂来对超铁电池的阴极材料进行改性实验,使高铁电极的利用率有所提高,且放电电压更为稳定,表现出更优越的电化学性能。袁中直等^[21]研究了高锰酸钾可以防止 K_2FeO_4 自放电,提高 K_2FeO_4 的电化学活性,但对放电电压的影响并不大。林智虹等^[10]则发现添加 $\text{Co}(\text{III})$ 和 In_2O_3 可以提高超铁电池的放电电压。孙艳芝等^[22]通过对 K_2FeO_4 电极的掺杂 5% 的 NiOOH 及 3% 的电解 MnO_2 对高铁酸钾电极有良好的改性作用。实验表明:添加剂在高铁电极有类似电催化剂的作用,提高了电极的放电容量和放电电位。氧化锆添加使高铁酸钾放电性能增加^[23-25], Licht 等研究氧化锆包裹碱性超铁电池阴极取得了很大的进展,当截止电压为 0.8 V 时,添加质量分数 1% 氧化锆放电容量可以达到 350 mAh/g,比未添加时的放电容量高出 100 mAh/g,在 1.3 ~ 1.2 V 时出现较长放电平台,放电效率也从原来的 55% 提高到 80%,使高铁酸钾放电性能得到明显改善。

3.2 改变阳极材料提高电池的放电性能

一直以来,超铁电池的阳极材料都采用锌膏,通过添加剂改善阴极材料高铁酸盐,提高超铁电池的放电性能。Yu 等^[26]用研究硼化物作为超铁电池的阳极材料取代锌膏,在 3000Ω 电阻下放电, $\text{Zn}-\text{K}_2\text{FeO}_4$ 、 $\text{TaB}_2-\text{K}_2\text{FeO}_4$ 、 $\text{VB}_2-\text{K}_2\text{FeO}_4$ 放电容量分别为 800、2200、3700 mAh/g,硼化物作为超铁电池的阳极材料代替锌膏,也可以明显提高超铁电池的放电容量。镁、铝、锂等也具有较高的理论比能量,但是作为高铁酸盐的阳极存在一系列的问题,需要进行更深入地研究,才有可能作为超铁电池的负极材料。

4 结语

超铁电池具有来源丰富、高能量、无污染等优点,是一种极有可能取代二氧化锰的正处于研究阶段的新型电极材料。但目前,高铁酸盐的制备工艺大多数尚处于实验室研究阶段,高铁酸盐的工业应用还很少。限制高铁酸盐广泛应用的最大问题是其制备过程中的不稳定性,以及制备工艺条件苛刻,生产成本昂贵。主要表现在:

(1) 高铁酸盐的稳定性研究。 BaFeO_4 的放电性

能很好,但是它的稳定性较差。近几年,一些研究者采用包覆、掺杂、改变合成方法等措施来提高材料的稳定性。另一方面对高铁酸盐需要进行更深入的研究,包括热力学性质、结构、分解反应动力学等,以便从根本上找出改善材料稳定性的方法。如何解决它的稳定性问题是该物质能否真正成为电池正极材料的关键。

(2) 高铁酸钾的放电性能。 K_2FeO_4 在室温下有很好的稳定性,但是它的放电性能较差,比量较低。可以考虑在正极材料中加入添加剂以改善其电化学性能。

参考文献

- [1] 潘军青,陈永梅.一种锰电极及其锰碱性高能电池:中国,99125929.7[P].2001-06-20.
- [2] Licht S,Wang B H,Ghosh S.nergetic iron(VI) chemistry:The super-iron battery[J].Science,1999,285(13):1039-1042.
- [3] Licht S,Wang B H,Gosh S,*et al.* Insoluble Fe(VI) compounds: Effects on the super-iron battery[J].Electrochemistry Communications,1999,11(1):522-525.
- [4] 王靖宇,陈国平.双效水处理剂高铁酸盐的研究进展[J].化工时刊,2005,19(12):67-69.
- [5] 贾汉东,马宁,孙红宾,等. FeO_4^{2-} 离子在水溶液中稳定性的研究[J].郑州大学学报:自然科学版,1999,31(1):66-67.
- [6] 王立立,曲久辉,王忠秋.高铁稳定性及其影响因素的研究[J].东北电力学报,1999,19(1):6-10.
- [7] Schreyer J M,Oxkwerman L T. Stability of the ferrate(VI) ion in aqueous solution[J].Analytical Chem,1951(23):1312-1314.
- [8] 王善彪,吴黎平.新型高效水处理剂-高铁酸钾[J].河南化工,1994(2):22-23.
- [9] Glee D,Gai H. Kinetics and mechanism of the oxidation of alcohols by ferrate ion[J].Can J Chem,1993,71:1394-1400.
- [10] 林智虹,陈玉峰,陈日耀,等.高铁电池及其主要影响因素[J].电池,2003,33(3):187-189.
- [11] Licht Stuart,Susanta Ghosh. High power $BaFe(VI)O_4/MnO_2$ composite cathode alkaline super-iron batteries[J].J of Power Sources,2002,109:465-468.
- [12] 孙艳芝,潘军青,万平玉,等.碱性锌-高铁酸盐电池的研究[J].电源技术,2003,27(6):518-521.
- [13] 周宁,叶世海,高学平,等.高铁酸钡的制备及电化学性能研究[J].南开大学学报:自然科学版,2003,36(4):55-58.
- [14] Licht S,Naschitz V,Ghosh S,*et al.* Chemical synthesis of battery grade super-iron barium and potassium Fe(VI) ferrate compounds[J].Power Sources,2001,99:7.
- [15] 夏熙,李娟,李清文.纳米 MnO_2 的固相合成及其电化学性能研究(II):纳米 $\gamma-MnO_2$ 的电化学性能[J].高等学校化学学报,1999,20(10):1584-1588.
- [16] 孟祥茹,卢艳霞,邢慧玲.高铁酸钙的 K_{sp} 常数和热力学函数的测定[J].河南科学,2001,19(1):42-45.
- [17] 潘军青,孙艳芝,万平玉,等.高铁酸盐的化学合成及高铁电极的电化学性质研究[J].北京化工大学学报,2003,30(2):97-100.
- [18] 杨红平,王先友,汪彤艳,等.新型超铁(VI) 电池正极材料的制备及性能研究[J].物理化学学报,2003,19(12):1150-1153.
- [19] 刘明义,吴伯荣,陈晖,等.高铁酸盐电池材料研究进展[J].材料导报,2004,18(2):83-85.
- [20] Licht S,Wang B,Xu G,*et al.* Solid phase modifiers of the Fe(VI) cathode: Effects on the super-iron battery [J]. Electrochem Commun.,1999,1:527-531.
- [21] 袁中直,周振涛,李伟善.铁酸盐正极材料的研究进展[J].化学通报,2002,65:51.
- [22] 孙艳芝,潘军青,万平玉,等.添加剂对高铁酸盐电极性质的影响[J].电池,2003,33(6):375-377.
- [23] Licht S,Yu X,Zheng D. Cathodic chemistry of high performance Zr coated alkaline materials[J].Chem Commun,2006,41(4):41-43.
- [24] Martinz H P,Nigg B,Matej J,*et al.* Properties of the SIBOR® oxidation protective coating on refractory metal alloys[J].Refract Met Hard Mater,2006,24:283.
- [25] Ibanez R L,Martin F,Ramos-Barrado J R,*et al.* Optimization of spray pyrolysis zirconia coatings on aluminized steel [J]. Surf Coat Technol,2006,200:63-68.
- [26] Yu Xingwen,Licht Stuart. High capacity alkaline super-iron boride battery[J].Electrochimica Acta,2007,52:8138-8143. ■

“世界第一”行业再扩产将不批

国家发改委产业协调司巡视员熊必琳近日在接受媒体采访时透露,国家发改委产业协调司正在加紧编制“十二五”重点产业生产力布局和结构调整专项规划。“十二五”将不再审批已达“世界第一”的行业单纯扩大产能的项目,而是控制总量,调整存量。

“十二五”生产力布局结构调整的原则方向,一是坚持高标准,严格政策导向,不再审批单纯扩大产能的项目,要坚决控制总量,在存量调整上下功夫;二是要坚持统筹国际国内 2 种资源,2 个市场,在开放中谋求发展;三是要坚持贯彻落实区域发展战略,促进区域产业协调发展。

熊必琳说,2011 年新的《产业结构调整指导目录》公布后,关于产能扩张的内容将不再出现。将根据地方的资源、能源和市场状况来定位能不能形成产业基地。将把技术改造的重点支持在产业基地上;一部分国家不鼓励的要逐步

进行淘汰,随着节能减排的要求越来越高,还要跟政府的责任制联系在一起。

熊必琳承认,为了应对金融危机的冲击和影响,经济刺激政策对中国经济的恢复起到了很好的作用,但固定资产投资快在一定程度上带动了过剩产能的恢复,使得许多高耗能行业淘汰落后产能难度加大。比如多晶硅,已建在建产能在 11 万~12 万 t/a,全球需求 2010 年是 8 万 t/a,我们已经超出全球需求了;中国光伏发电市场发展缓慢,国内只能消费不到 2%,98% 用于出口,相当于大量输出国内紧缺的能源,而且我们只是挣了个加工费;新型煤化工目前还处于试验阶段,地方就一哄而上了;风电投资也是一哄而上,重复建设。

熊必琳表示,“十二五”在规模上的扩张国家不再鼓励,“十二五”要形成高端制造业和战略性新兴产业。(艾丽)