

文章编号: 1006-3471(2003)01-0015-04

高铁酸钾的合成与电化学性能研究

王永龙, 周 宁, 叶世海*, 高学平, 吴 锋, 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: 本文主要研究了锂离子电池正极材料高铁酸钾的合成、表征和电化学性质。用次氯酸钾与硝酸铁于碱性介质中反应得到高铁酸钾粗品, 重结晶后成纯度大于 97% 的产品, 用 XRD 和 FTIR 等方法对高铁酸钾进行表征和分析。初步研究了 K_2FeO_4/Li 电池的充放电性能。

关键词: 高铁酸钾; 锂离子电池; 正极材料; 充放电

中图分类号: O 611.4

文献标识码: A

1841 年 Fremy 首次合成高铁酸钾 (K_2FeO_4), 经一世纪以后, Schreyer 和 Thompson^[1] 利用次氯酸盐氧化三价铁盐制备出高纯度、高产率的高铁酸钾。随后, Paul 等人又提出电解法^[2,3] 和高温过氧化物法^[4~6] 等制备技术。由于高铁酸盐在电极反应中其 Fe 元素可转移 3 个电子, 以此作为正极材料, 理论上可嵌入/脱嵌 3 个 Li^+ , 容量很高, 可达 406 mAh/g, 而且还能大大减少废电池的污染。目前, 国内外已有报道的高铁酸钾合成方法, 主要是次氯酸钠氧化法, 但所得产品纯度不够高, 用作电池正极材料性能受到限制。为此, 本文在 Licht 等的合成方法^[6] 基础上, 继续探索通过次氯酸钾氧化法直接合成高铁酸钾, 用 XRD 和 FTIR 等方法对所得产品进行表征和分析, 初步研究 K_2FeO_4/Li 电池的充放电性能。

1 实 验

先将由高锰酸钾 (99%, AR) 和浓盐酸 (37%, AR) 反应析出的 Cl_2 气通入置于冰盐浴的 KOH 溶液中, 反应约经 30 min 后, 在不断搅拌下缓慢加入 90 g 的 KOH (85%, AR), 控制温度不超过 30℃, 搅拌持续 15 min, 待溶液温度降至 20℃ 时, 由于碱性增加, 有 KCl 析出。用布氏漏斗, 玻璃纤维滤纸 (Whatman GF/A) 将析出的 KCl 过滤掉, 得到 KClO 溶液。

用冰盐浴将 KClO 碱性溶液降温到 10℃, 加入 31.5 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 粉末 (99%, 分析纯), 不断搅拌并控温在 20℃ 左右, 再添加 0.5 g KI 以助增强高铁酸钾晶体的稳定性^[4]。反应 1 h 后, 另加 9.6 mol/L KOH 冷 (0℃) 溶液 125 mL, 使 K_2FeO_4 析出。再搅拌 5 min 后, 用玻璃

收稿日期: 2002-11-19

* 通讯联系人, Tel: (86-22) 23504820, E-mail: yeshihai@nankai.edu.cn

国家自然科学基金 (50002005), 基础研究重大项目前期研究专项项目 (2001CCA 05000), 天津市自然科学基金 (013606811), 国家重点基础研究规划 (2002CB211800) 资助

纤维滤纸过滤, 得 K_2FeO_4 粗品

将 K_2FeO_4 粗品溶于 110 ml, 2.57 mol/L KOH 溶液中, 直接用 GF/A 滤纸过滤到 170 ml, 12 mol/L KOH (0) 溶液中, 经除去杂质后的滤液于 3 下搅拌 15 min, 用 GF/A 玻璃纤维滤纸过滤, 然后再将过滤物 (K_2FeO_4) 溶入 60 ml, 0 , 2.57 mol/L 的 KOH 溶液中. 用两张 GF/A 滤纸过滤, 过滤前于滤瓶中盛入 270 ml, 12 mol/L KOH 溶液. 所得溶液于 0 下搅拌 15 min, 用玻璃纤维滤纸过滤, 得到纯度较高的产品. 经正己烷, 异丙烷, 甲醇和乙醚分别进行脱水后, 再于真空干燥箱中, 室温下干燥 60 min, 即得干燥的高铁酸钾晶体

用 XRD, XPS 和 FTIR 等方法对所合成的高铁酸钾样品进行了结构表征, 并按以下配比高铁酸钾(85%); 乙炔黑(10%); 聚四氟乙烯(5%) (wt%) 拌料, 用压膜法制备了高铁酸钾电极, 在无水操作箱中组装成高铁酸钾/锂电池, 电解液为 1 mol/L LiPF_6 溶液

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾的结构分析

经 ICP 和铬酸法分析, 由上述方法合成的高铁酸钾样品, 纯度最高可达 97%. 图 1 是纯度为 97% 的高铁酸钾的 XRD 图谱, 对照标准衍射卡其各特征衍射峰的峰位均相互一致的, 没有杂质峰, 属于正交晶系结构. 但图 1 中, (020) 和 (211) 峰的强度比标准衍射卡的要低, 而 (002) 和 (004) 峰的强度比标准衍射卡的大, 这可能是与本文的合成条件有关所致, 即前者两晶面的生长, 速度较慢, 而后者两晶面的生长速度较快, 但也不能排除测试过程中因粉末取向的差异造成的. 经计算, 高铁酸钾的晶胞参数分别为 $a = 7.7080$, $b = 5.8641$, $c = 10.3441$, 与标准衍射卡的晶胞参数 $a = 7.7050$, $b = 5.8630$, $c = 10.3600$ 相比, c 轴方向有所压缩, 虽然这样的结

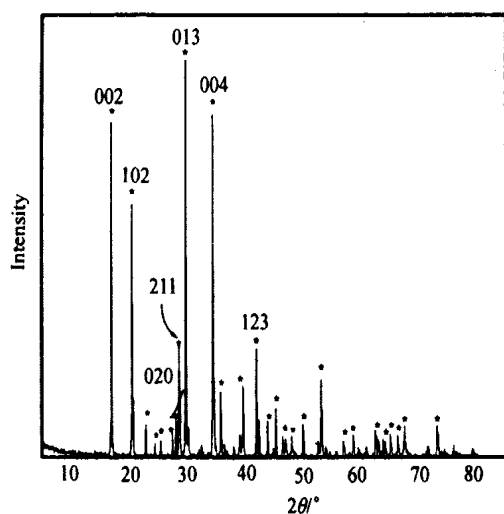


图 1 高铁酸钾的 XRD 谱图

Fig 1 XRD pattern of the K_2FeO_4

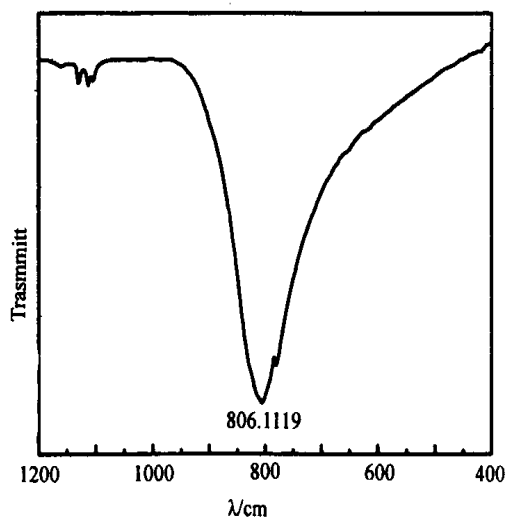


图 2 高铁酸钾的红外光谱图

Fig 2 The FTIR spectra of K_2FeO_4

构对 Li^+ 的嵌入和脱出是不利的, 但相对而言, c 轴长度的改变并不多。

高铁酸钾是一种复合氧化物, 含有独立的含氧阴离子, 可合理地将其看作是由部分共价的 FeO_4^{2-} 阴离子通过弱离子力结合而成的。图 2 是纯度为 97% 的高铁酸钾以透射方式测试的红外光谱图。图中于 $806\ 111\ 9\ \text{cm}^{-1}$ 处显示一最强峰, 这应是高铁酸钾的特征峰。 FeO_4^{2-} 阴离子属于四面体结构, 它的 4 个 $\text{Fe}^{6+} - \text{O}^{2-}$ 键是等同的 (键长为 1.656), 包括简并的和非简并的振动, 共有 4 个可能的内振动模式, 其中 A_1 振动是 Fe-O 键的伸缩振动, 因此高铁酸钾在 $806\ 111\ 9\ \text{cm}^{-1}$ 位置的特征峰可以指认为 Fe-O 键的 A_1 伸缩振动。

2.2 高铁酸钾的初始放电性能

K_2FeO_4 作为一种新型锂离子电池正极材料, 从 Fe 元素由 +6 价变到 +3 价看, 其最大嵌入/脱嵌 Li^+ 量可以达到 $x = 3(\text{K}_{2+x}\text{FeO}_4)$, 理论容量为 $406\ \text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。本文按实验部分所述条件组装了 $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{Li}$ 电池, 并测试了其初始放电性能, 放电率为 $0.2\ \text{C}$, 截止电压为 $0.5\ \text{V}$ 。图 3 示出了其初始放电曲线。

图 3 示出, 尽管高铁酸钾的初始放电容量可达到近 $230\ \text{mA} \cdot \text{h/g}$, 但在整个放电区间却没有明显的放电平台, 而且大部分放电容量集中在 $1.0\ \text{V}$ 以下, 这说明高铁酸钾的电化学活性不够理想, 于放电过程产生明显的极化, 这也是今后必须解决的问题。

3 结 论

依据 KClO 的强氧化性, 于强碱性 KOH 中直接将三价铁氧化为高铁酸盐, 从而制得高铁酸钾, 其纯度可达 $97\% \sim 99\%$ 。XRD 测试表明, 该合成样品为正交晶胞结构, 在 c 轴方向稍微有压缩。经 FTIR 分析表征, 该高铁酸钾的特征峰出现在 $806\ 111\ 9\ \text{cm}^{-1}$ 处, 归属为 $\text{Fe}^{6+} - \text{O}^{2-}$ 键 A_1 伸缩振动。通过对 $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{Li}$ 电池的充放电性能测试, K_2FeO_4 材料的初给放电容量可达 $230\ \text{mA} \cdot \text{h/g}$, 但没有明显的放电平台。

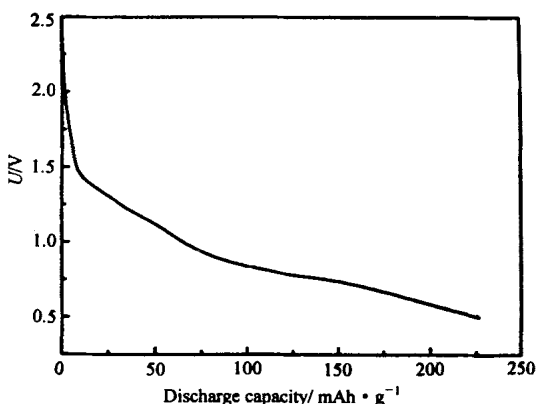


图 3 $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{Li}$ 电池的初始放电曲线

Fig 3 The initial charge-discharge curve of $\text{K}_2\text{FeO}_4/\text{Li}$ battery

The Study on the Synthesis and Electrochemical Property of K_2FeO_4

WANG Yong-long, ZHOU Ning, YE Shi-hai, GAO Xue-ping,

Wu Feng, Zhou Zuo-xiang, SONG De-ying

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University,
Tianjin 300071, China)

Abstract: The synthesis, characterization and electrochemical property of K_2FeO_4 for positive material of lithium ion battery were studied. K_2FeO_4 with low purity was gained through the reaction of KClO_4 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in KOH solution and after recrystallization the purity of K_2FeO_4 reached 97% ~ 98%. The methods of XRD and FTIR were used to measure the structure of K_2FeO_4 and its initial discharge performance was tested.

Key words: Potassium ferrate, Lithium ion battery, Positive material, Charge-discharge

References:

- [1] Thompson G W, Ockeman L T, Schreyer J M. Preparation and purification of potassium ferrate(VI) [J]. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73: 1 379.
- [2] Paul J. Process for making potassium ferrate (Fe(III)) by the electrochemical formation of sodium ferrate[P]. U S Patent: 4, 435, 256(1984).
- [3] Martinez-Tamayo E, Beltran-Porter A, Beltran-Porter D. Iron compounds in high oxidation states I The reaction between BaO_2 and FeSO_4 [J]. Thimochimica Acta, 1985, 91: 249.
- [4] Martinez-Tamayo E, Beltran-Porter A, Beltran-Porter D. Iron compounds in high oxidation states II Reaction between Na_2O_2 and FeSO_4 [J]. Thimochimica Acta, 1986, 97: 243.
- [5] Paul J. Process for manufacture of beta-ferric oxide monohydrate and its use for producing alkali metal ferrates[P]. WO Patent: 06924 1992.
- [6] Licht S, Naschitz V. Chemical synthesis of battery grade super-iron barium and potassium Fe(VI) ferrate compounds[J]. Journal of Power Sources, 2001, 99: 7.