

CoOOH 的含量对 K_2FeO_4 电极放电性能的影响^①

杨卫华^②

(华侨大学材料科学与工程学院 福建省泉州市 362021)

摘 要 本文合成并分析了导电剂 CoOOH 的结构性质、形貌和电性能,着重研究了 CoOOH 的含量对 K_2FeO_4 电极放电性能的影响。研究结果表明, K_2FeO_4 电极的放电性能随着 CoOOH 含量的增大而逐渐增强。

关键词 高铁酸钾,羟基氧化钴,放电性能。

中图分类号: TM 912. 2; O657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006) 02-0328-03

1 引言

近年来, Licht 等发现高铁化合物可以三电子放电,认为高铁化合物具有较高的理论电化学容量、较长的放电平台、较好的可充性、放电产物无污染等优点^[1]。因此,国内外的一些学者竞相研究各种高铁化合物的物理性质和电化学性能^[2-6],并研究了石墨、膨化石墨、碳纳米管、乙炔黑、氟化聚合石墨等导电剂对其放电性能的影响^[7,8],研究结果认为,这些碳类导电剂的含量和粒度大小都影响着 K_2FeO_4 电极的放电性能,即当碳类导电剂含量较低时,粒度较小的导电剂对 K_2FeO_4 电极的放电性能改善较为显著,而当碳类导电剂含量较高时,则是粒度较大的导电剂有利于 K_2FeO_4 电极放电^[8]。以上研究所用导电剂均为碳类导电剂,导电剂本身不能放电,本文拟采用 CoOOH 作为导电剂,CoOOH 中的钴为+3 价,其本身可以放电到+2 价,而 CoOOH 又具有一定的导电性能,如果将其用在 K_2FeO_4 电极中将具有双重功效。基于此,本文制备并研究了 CoOOH 的含量对 K_2FeO_4 电极放电性能的影响规律。

2 实验部分

2.1 样品的合成和 K_2FeO_4 电极的制作

K_2FeO_4 为按照文献[9]的方法由实验室自制,纯度为 98.8%,CoOOH 为化学合成法制得^[10],其它药品均为分析纯,所用水为去离子水。 K_2FeO_4 电极是将 0.1g K_2FeO_4 、一定量的 CoOOH 和 2 滴饱和 KOH 溶液混匀后涂在 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 的泡沫 Ni 上,用聚丙烯隔膜包好后在 20MPa 下压 5min 后即制得。

2.2 CoOOH 的表征和 K_2FeO_4 电极的电化学性能测试

CoOOH 的晶型分析由 XRD 测试确定,采用 PC-APD 型 X 射线衍射仪(荷兰 Philips 公司),使

① 福建省青年科技人才创新项目,编号: 2004J034;福建省自然科学基金计划资助项目,编号: D0540003;华侨大学科研基金资助项目

② 联系人,电话: (0595) 22690751;手机: (0) 13905060994;E-mail: xiujunx@hqu.edu.cn

作者简介: 杨卫华(1974—),女,河北省涉县人,博士,讲师,主要从事电化学、无机材料方面的研究。

收稿日期: 2005-11-15;接受日期: 2005-12-05

用 Cu K α 射线, 电压 20kV, 电流 40mA, 扫描速度为每 min 8 $^{\circ}$ (2 θ)。

CoOOH 红外测试采用 KBr 压片法, 使用 Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。其形貌用 SEM 表征, 使用 Amray 1840 型扫描电镜仪(美国 Amray 公司)。

电化学测量采用三电极体系, 工作电极是 K₂FeO₄ 电极, 对电极为铂片电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 电解液为饱和 KOH 溶液, 放电性能测试仪器为 Arbin BT-2000 型多通道电池测试系统(美国 Arbin 公司)。

3 结果与讨论

CoOOH 为化学合成法制得^[10], 首先对其进行 XRD 和 IR 表征以确证所得样品是否为 CoOOH。图 1a 为 CoOOH 的 XRD 图谱, 其特征衍射峰位置和强度与 JCPDS 26-1 107 卡片的数值一致, 所制得的 CoOOH 属于 Heterogenite-2H 型^[10]。图 1b 为其 IR 图谱, 3434cm⁻¹和 1636cm⁻¹处的吸收峰分别对应于 H₂O 的伸缩振动和弯曲振动; 1458cm⁻¹处的吸收峰是由 CO₃²⁻ 引起的, CO₃²⁻ 可能是在制备样品时, 空气中的 CO₂ 被吸收到溶液中并未被洗净所致; 588cm⁻¹处的吸收峰则为其特征吸收峰。

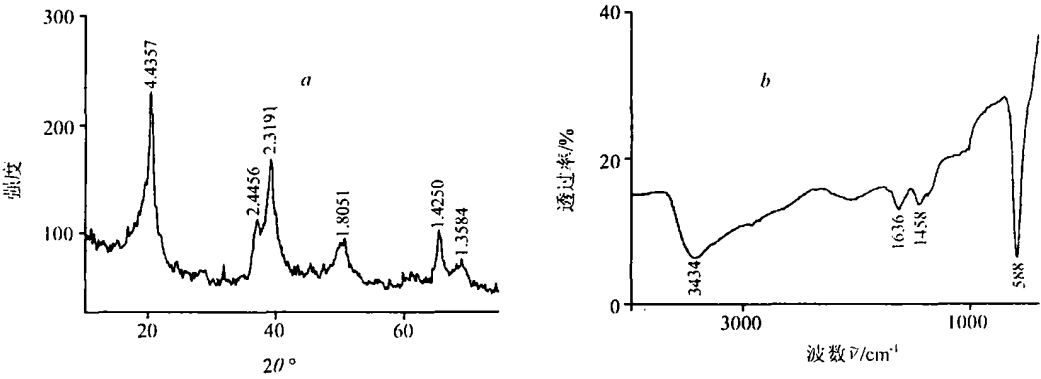


图 1 CoOOH 的(a) XRD(b) IR 图谱

图 2 是 CoOOH 的 SEM 图, 在低放大倍数下, CoOOH 呈大小不等的团块状, 而在高倍数下, 其表面呈紧密的蜂窝状。

对于 CoOOH, 其中的+ 3 价钴可放电至+ 2 价, 而其本身又具有一定的导电性, 我们先研究了单独 CoOOH 电极的放电性能, 如图 3 所示。从图 3 可看出, 单独 CoOOH 的放电性能并不理想, 其放电容量较低, 亦没有放电平台。图 4 是以 CoOOH 为导电剂的 K₂FeO₄ 电极的放电曲线, 可看出, 随

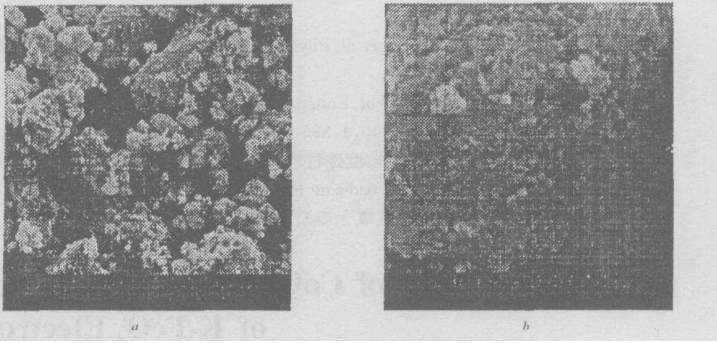


图 2 CoOOH 的扫描电镜图
放大倍数, a——1500; b——10000。

着 CoOOH 含量的增加, K₂FeO₄ 电极的放电效率逐步增大, 但在其含量较大时, K₂FeO₄ 电极的放电平台电位趋于平缓。比较含有相同含量石墨、膨化石墨、乙炔黑、CoOOH 等导电剂的 K₂FeO₄ 电极的放电行为^[8], 我们不难发现, 以 CoOOH 做导电剂的 K₂FeO₄ 电极的放电效率较低, 这可能是由于 CoOOH 的颗粒总体而言比较大, 与电活性物质的接触面较小, 不能起到很好的导电作用; 另外, 由于 CoOOH 的分子质量较大, 对于相同质量的各类导电剂而言, CoOOH 的分子数目较少, 这也直接影响了 CoOOH 导电性能的发挥。

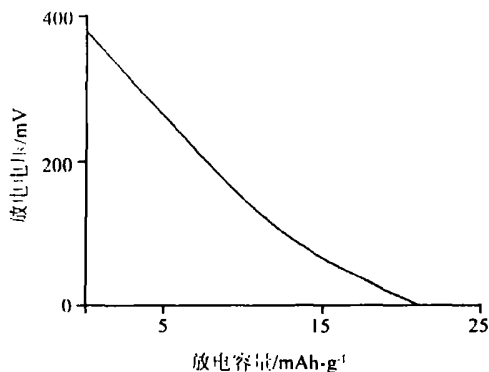


图 3 CoOOH 电极的放电行为
(放电电流: 1.5 mA, 温度: 25 °C)

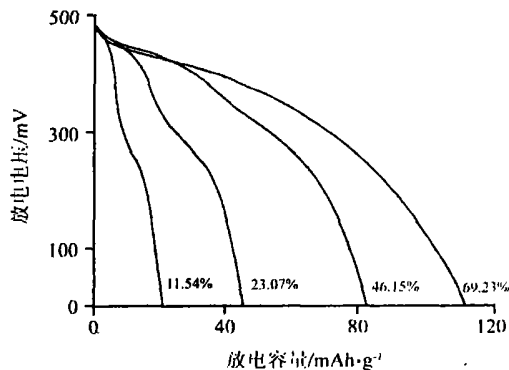


图 4 K₂FeO₄ 电极中 CoOOH 含量不同时其放电行为比较
(放电电流: 1.5 mA, 温度: 25 °C)

综上所述, 本文采用恒流放电法研究了 K₂FeO₄ 电极中 CoOOH 的含量对其放电性能的影响。研究发现, 随着 CoOOH 含量的增大, K₂FeO₄ 电极的放电性能亦逐步增强, 但总体而言, CoOOH 的导电性能不尽如意, 还需要通过工艺条件改变 CoOOH 的粒径并在 K₂FeO₄ 电极中添加其他导电剂以提高其放电性能。

参考文献

- [1] Licht S, Wang B H, Ghosh S *et al.* Energetic Iron (VI) Chemistry: The Super-Iron Battery[J]. *Science*, 1999, **285**: 1039—1042.
- [2] Licht S, Naschitz V, Halperin L *et al.* Analysis of Ferrate(VI) Compounds and Super-Iron Fe(VI) Battery Cathodes: FTIR, ICP, Titrimetric, XRD, UV/VIS, and Electrochemical Characterization[J]. *J. Power Sources*, 2001, **101**: 167—176.
- [3] Licht S, Naschitz V, Ghosh S *et al.* SrFeO₄: Synthesis, Fe(VI) Characterization and the Strontium Super-iron Battery[J]. *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**: 340—345.
- [4] Yang W H, Wang J M, Zhang Z B *et al.* Studies on the Electrochemical Characteristics of K₂FeO₄ Electrode[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2002, **13**(8): 761—764.
- [5] Yang W H, Wang J M, Pan T *et al.* Studies on the Electrochemical Characteristics of K₂Sr(FeO₄)₂ Electrode[J]. *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**: 710—715.
- [6] Yang W H, Wang J M, Pan T *et al.* Physical Characteristics, Electrochemical Behavior, and Stability of BaFeO₄[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**: 3455—3461.
- [7] Licht S, Wang B H, Ghosh S *et al.* Enhanced Fe(VI) Cathode Conductance and Charge Transfer: Effects on the Super-Iron Battery[J]. *Electrochem. Commun.*, 2000, **2**: 535—540.
- [8] 杨卫华, 王建明, 潘滔等. 不同粒度碳材料对 K₂FeO₄ 放电性能的影响[J]. *电源技术*, 2004, **28**(9): 555—557.
- [9] Delaude L, Laszlo P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI)[J]. *J. Org. Chem.*, 1996, **61**(18): 6360—6370.
- [10] 潘铮铮, 王荣, 周震等. 球形氢氧化镍表面包覆 CoOOH 的研究[J]. *电源技术*, 2001, **25**(3): 200—202.

The Effect of CoOOH Content on the Discharge Capability of K₂FeO₄ Electrode

YANG Wei-Hua

(College of Material Science & Engineering, Huaqiao University, Quanzhou, Fujian 362021, P. R. China)

Abstract CoOOH was firstly synthesized and analyzed using XRD, IR and SEM. The discharge capability of K₂FeO₄ electrode by constant discharge method increases with the CoOOH content.

Key words K₂FeO₄, CoOOH, Discharge Capability.