

α -Fe₂O₃ 在 LiOH 水溶液中的锂化行为*

李 明 杨华铨

(北京大学化学系, 北京 100871)

摘要 用循环伏安和红外光谱法对 α -Fe₂O₃ 在室温 LiOH 溶液中的锂化行为进行研究. 采用 X 射线衍射 (XRD)、电感耦合等离子体光源的原子发射光谱 (ICP) 对 α -Fe₂O₃ 电极在第一、二次循环中不同时段进行了跟踪分析测量. 实验结果揭示: α -Fe₂O₃ 能进行少量锂化; 大量的 α -Fe₂O₃ 在第一次放电和充电后反应生成 Fe₃O₄; 之后, Fe₃O₄ 的锂化行为不可避免地为 Fe 的析出、氧化反应所限制, 但在用 KOH 作电解质溶液的对比实验时发现: α -Fe₂O₃ 在 LiOH 溶液中的充放电行为与它在 KOH 溶液中是不同的, 主要表现为, 1) 在 LiOH 溶液中, 锂化和 Fe 析出、氧化反应协调的结果是其充放电曲线平台高度比在同碱度 KOH 溶液中降低了 100 mV 左右, 2) 与 K⁺ 对比, Li⁺ 的插入反应促进了 α -Fe₂O₃ 到 Fe₃O₄ 的转化.

关键词: α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, 水溶液锂离子电池, Ni-Fe 电池

科学代码: B030601, B030608

水溶液锂离子电池因其操作简便, 安全性高等特点一直引起人们关注^[1]. 最近许多 Li-Fe-O 化合物被合成, 这些化合物具有低电势 (对锂电极)、价格便宜和易于合成等优点, 所以在非水溶液锂离子电池中被尝试作为负极材料活性物质使用^[2-5]. 而作为潜在的锂离子电池的电极材料, 铁氧体 (Fe₃O₄、 α -Fe₂O₃ 等) 也开始被广泛研究. 理想的尖晶石结构 A[B₂]O₄ 是氧离子的立方密堆积, 每个四面体空穴 (8a) 同相邻的 4 个八面体空穴 (16c) 共面. 这种结构为 A 离子提供了一个可能的扩散路径 (8a) → (16c), 所以 Pernet 等认为 A[B₂]O₄ 框架结构是由氧离子形成三维通道供 A⁺ 扩散使用^[6-9]. α -Fe₂O₃ 不是立方密堆积 (CCP) 结构, 它能否进行锂化呢? Thackeray 等在 420 °C 的熔融盐电池 Li-Al/LiCl, KCl/ α -Fe₂O₃ 中对 α -Fe₂O₃ 的锂化机制进行了研究, 发现在 α -Fe₂O₃ 的锂化过程中有 LiFeO₂, LiFe₃O₈, Li₅FeO₄ 等形成并且在整个过程伴随着 α -Fe 的析出, 最后形成 Li₂O^[6]. 本文将报导 α -Fe₂O₃ 在室温 LiOH 溶液中的锂化行为, 并进一步对它的电化学合成产物 Fe₃O₄ 的锂化机制做初步探讨. 此外, 由于使用铁氧体和浓碱溶液, 本文亦在锂化反应和铁电极 (镍铁电池的阳极) 反应之间发现了具有实用意义的协调效应.

1 实验部分

α -Fe₂O₃ (纯度大于 95%), 北京化工厂出品; LiOH, KOH 均为分析纯, 购自北京新华试剂公司.

1999-12-23 收到初稿, 2000-04-07 收到修改稿. 联系人: 杨华铨. * 国家自然科学基金资助项目 (29673002)

电极按 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 乙炔黑 (EB): 粘合剂 (PTFE) = 6 ~ 8: 1: 0.8 混合, 混合物在 20 MPa 下压在 $3 \sim 4 \text{ cm}^2$ 的镍网上. 实验测试电池组成: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{LiOH}$ 和 ZnO 饱和溶液/Zinc Foil (如不特殊指明电解质溶液均为 LiOH 和 ZnO 的饱和溶液). 放电电流设置为 $3.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 放电时间为每 0.1 g 活性物质样品放电 2.5 h ; 充电电流为 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 充电截止电压 0.7 V .

粉末 X 射线衍射采用 Rigaku-Dmax 2400 (日本制造) 和 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 包含 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的不同充放电阶段的电极样品首先用去离子水充分润洗, 然后自然晾干作为片状样品直接做 XRD, 对比实验证实 EB 和 PTFE 对 XRD 结果影响极小可以忽略.

ICP 分析采用美国 LEEMAN LABS 公司制造的 PLASMA-SPEC. 将电极样品先充分润洗然后在盛满二次蒸馏水的大烧杯中浸泡 2 h . 用盐酸溶解并适当稀释作为 ICP 测试样品.

红外分析 (IR) 采用 PERKIN-ELMER 783 红外光谱仪, 直接从清洗晾干的片状电极上取样. 与 KBr 混合压片.

循环伏安测试制样为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 光谱纯碳粉 = 10: 1 (质量比), 做成粉体电极作为工作电极^[10], 以 $\text{Hg}/\text{HgO}, \text{OH}^-$ 为参比电极, 铂片为对电极. 采用 ZF-3 恒电位仪, ZF-4 电位扫描信号发生器和 YEW 3086 X-Y 记录仪. 扫描范围 $-1300 \text{ mV} \sim 700 \text{ mV}$, 扫描速度 $20 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 LiOH 溶液中初始电压为 196 mV , 在 KOH 溶液中初始电压为 205 mV (均对 $\text{Hg}/\text{HgO}, \text{OH}^-$ 电极).

表 1 ICP 分析数据
Table 1 Data of ICP analysis

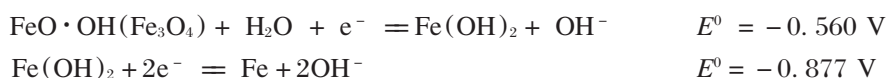
Charge state	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
$\text{Li}^+ (\mu\text{g/g } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$	23.3	197.4	237.8	335.8	842.0	1511.9	729.9	437.6	3888.9	3054.0	1857.7

2 结果与讨论

2.1 XRD、ICP 测试结果及分析

图 1 为典型的电池放充电曲线, A—I 为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 LiOH 溶液中第一循环和第二循环的不同的放充电状态. (详细分析请见下文的放充电曲线分析部分和表 2).

从图 2 的 XRD 跟踪分析我们可以看到, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在第一次的放电和充电循环后基本上完成向 Fe_3O_4 的转变 (参考图 2 的 E 状态, “+”代表 Fe_3O_4), 在其后的反应中, 一部分中间产物及变化规律符合 Ni-Fe 电池铁电极反应机制^[11,12]即



因为这一反应的限制, 不能看到 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 或者 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4 (x > 0.6)$ XRD 峰的出现, 说明 Li^+ 的插入量很少, 比如在 B 和 F 状态下, 可分别写成 $\text{Li}_{0.03}\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_{0.28}\text{Fe}_3\text{O}_4$. 表 1 和图 2E 显示, 尽管 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在第一次放电时有少量的 Li^+ 插入, 但它还未来得及第二次循环便大部分反应生成 Fe_3O_4 . 我们知道, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶体结构是 O^{2-} 六方密堆积, Fe^{3+} 占据所有八面体空穴的 $2/3$, 它的晶胞参数 $a_0 = 5.423 \text{ \AA}$. 而 Fe_3O_4 为反尖晶石结构, O^{2-} 成立方密堆积, 一半 Fe^{3+} 占据四面体空穴, 另一半 Fe^{3+} 和所有 Fe^{2+} 占据八面体空穴, 它的晶胞参数 $a_0 = 8.397 \text{ \AA}$. 实验发现 Fe_3O_4 的反尖晶石结构的确比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的六方密堆积结构要更适合 Li^+ 的插入和脱出. 比较第二次循环的含 Li^+ 量, F 比 B 增大较多, 说明在第二次放电时 Fe_3O_4 的更加宽敞的三维通道有利于 Li^+ 插入. 但同样是放电, 在 G 状态测出的 Li^+ 量却反而骤减, 可以认为是在第一台阶段

电时有一部分 Li^+ 插入了活化的 Fe_3O_4 和生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 晶格, 而这二者在第二台阶放电时, 分别反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 Fe , Li^+ 又被释放出来. 在第三次循环的放电曲线 J (曲线拐点相当于图 1B 处), K (曲线终点相当于图 1C 处) 点处也同样发现了这一现象. 比较 G 和 H, 在 H 状态 Li^+ 量减少, 应该是来源于充电第一平台发生的 Li^+ 脱出反应. 为进一步验证 Li^+ 的脱出, 我们将 G 状态下的电极用二次水充分润洗后并用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液润洗, 然后以 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液为电解液, Zn 片为负极进行充电至 1.5 V, 之后取电解液作 ICP 分析发现了可观的 Li^+ 被脱出. 而由 H 至 I 是否还发生 Li^+ 脱出反应有待进一步的考察.

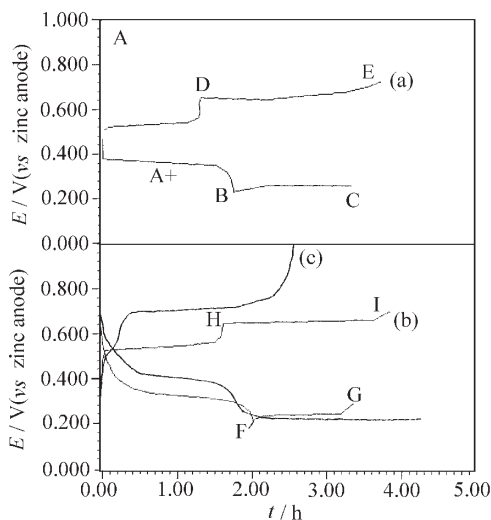


图 1 典型的电池放电曲线

Fig. 1 Typical charge/discharge curves of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cathode*

(a) the first cycle; (b) the second cycle; (c) the third cycle in $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ solution. * Saturated LiOH solution serves as electrolyte solution of lab batteries unless an exception is specified; Discharge process is always carried out first

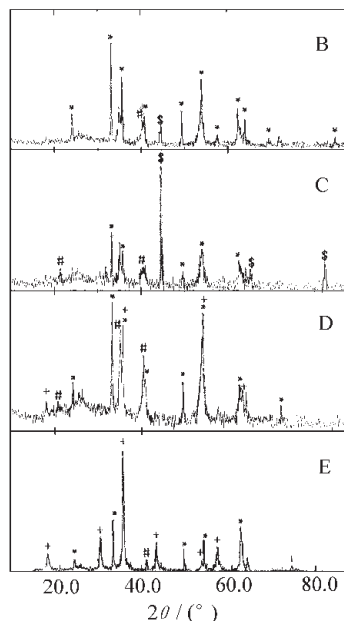


图 2 B, C, D, E 状态下的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cathode in charge states of B, C, D, E

1) *, #, \$, + stand for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe and Fe_3O_4 respectively; 2) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ intends to be oxidized in air and XRD peaks observed in figures belong to $\text{Fe}(\text{OH})_3$

整个 ICP 结果中最反常的是 E, I 两点的 Li^+ 量在充电状态下骤增. 考虑到此时有大量的新相 Fe_3O_4 生成, 我们认为新生成的 Fe_3O_4 颗粒极小且表面能很高, 所以对 Li^+ 发生了吸附作用. 在水溶液的电极反应过程中, 吸附的发生是显然的也是必需的. 将零充电状态的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极在 LiOH 电解液中浸泡一段时间, 然后充分润洗, 之后将电极溶解作 ICP 分析, 同样发现有少量 Li^+ 吸附在电极表面 (见表 1 的 A 列). 比较 E 和 F, I 和 J 的 ICP 数据, 新相 Fe_3O_4 对于紧接着发生的放电 (Li^+ 插入) 反应, 有很大的促进作用. 考虑到在浓 LiOH 溶液中扩散不是电极反应的决速步, 那末这种促进作用应该来源于新生成的 Fe_3O_4 的高比表面. 因为 Li^+ 在固相 Fe_3O_4 中的扩散速率很小 [扩散系数 $D < 5.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] [7], 大的分散度和表面积自然会有利于更多 Li^+ 插入晶格.

2.2 IR 和 XRD 定性分析

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 LiOH 水溶液中锂化量是很小的,但它能够发生. 比较图 4(a) 和 (b), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱几乎不变,说明少量的 Li^+ 插入并没有破坏 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶格. 而随着 Li^+ 更多的插入和电位的降低, Li^+ 开始协助碱环境破坏 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶格促进铁的析出,从而使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 更容易地转化到 Fe_3O_4 . K^+ 因为半径太大无法插入, ICP 分析证实 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极在 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中 5 次循环后在放电状态下仅含有钾 $0.752\text{ }\mu\text{g/g}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 它不能象 Li^+ 那样协助碱环境破坏 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的晶格,于是只有少部分 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化为 Fe_3O_4 参与循环,将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极在 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液中 5 次循环后的 XRD 图谱[图 4(c)]与纯 Fe_3O_4 [图 4(e)], 纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [图 4(a)] 的 XRD 图谱作比较,发现没有可观察的 Fe_3O_4 存在,电极物质绝大部分是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

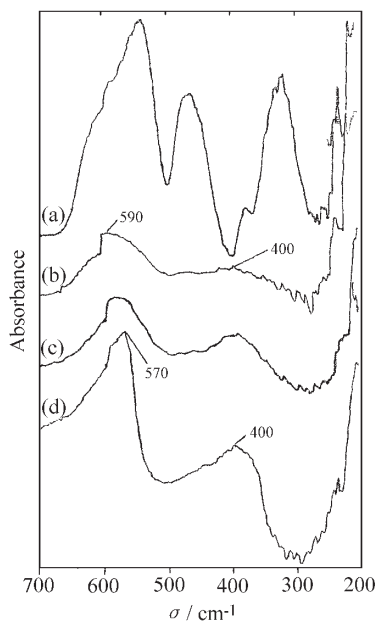


图 3 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra

(a) pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cathode after the first discharge and charge process, (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cathode in discharge state after 10 cycles, (d) pure Fe_3O_4

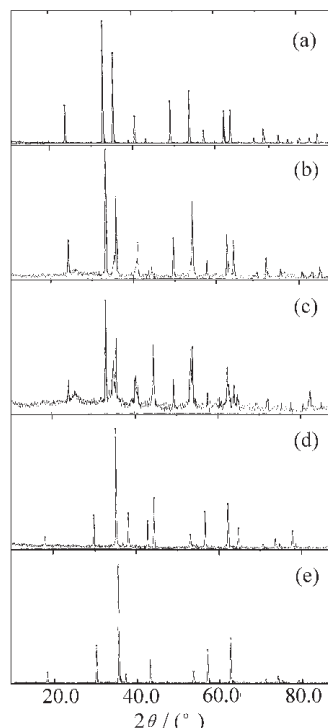


图 4 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns

(a) pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cathode after 1 h discharge [refer to A + in Fig. 1], (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cathode in $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ solution after 5 cycles, (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cathode in discharge state after 10 cycles, (e) pure Fe_3O_4

在 LiOH 碱溶液中, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 通过电化学反应生成的 Fe_3O_4 能够一方面发生锂化反应,另一方面发生 Fe 析出反应. 从 IR 谱图中可以看到第一次放电和充电之后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极 (即图 1E 状态) 的红外吸收峰在 590 和 400 cm^{-1} [见图 3(b)], 它非常相似于 Fe_3O_4 在 570 和 400 cm^{-1} 的红外吸收峰 [见图 3(d)], 而与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的红外吸收峰截然不同 [见图 3(a)]. 这进一步证实了前面 XRD 跟踪分析的结论: 第一次放电和充电之后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 大部分反应生成了 Fe_3O_4 . 电极多次循环的 IR 分析 [比较图 3(c) 和 (d)] 和 XRD 分析 [比较图 4(d) 和 (e)] 证实 Fe_3O_4 (一部分) 在各

种充电状态下均保持稳定晶格以供 Li^+ 插入、脱出反应，但锂化量始终不很大，几乎不导致 Fe_3O_4 的图谱发生变化。

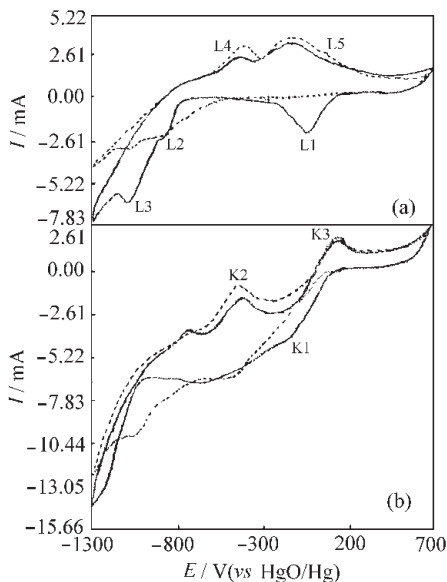


图5 循环伏安谱图*

Fig. 5 Cyclic voltammograms of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (a) in saturated LiOH solution (b) in $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution. * Solid line stands for the first cycle and dashed line the successive cycles. Scan rate: $20 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$

降低作用。[参考图 1(a) (b) (c) 和表 2], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极在饱和 LiOH 溶液中和 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中放电台阶高度分别为 0.07 V 和 0.2 V , 充电台阶高度分别为 0.09 V , 0.22 V (仅比较第二个循环), 所以 Li^+ 的作用效果是明显的。它降低了充电平台电势特别是第二平台的电势值, 从而使 Ni-Fe 电池中原来不可用的第二平台变得有使用价值, 提高了潜在的容量 (充电容量为 $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右)。这应该是 Li^+ 在其中吸附、插入、脱出及脱附过程中所起到的协调作用。而作为水溶液 Li^+ 电池的阳极, 于 LiCoO_2 搭配时更表现出良好的充放电性能 (将另文报导)。

2.3 循环伏安及充放电曲线分析

循环伏安发现第一次循环的还原峰与之后循环的还原峰很不相同, 无论是在 LiOH 饱和溶液中还是在等浓度的 KOH 溶液中都是如此, 这一差别来自 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在碱性溶液中的第一步还原反应, 但这一电化学反应的详细机理还不清楚, 可能是经过 Fe_3O_4 中间物向 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的转化。比较图 5 中 L1 (0 mV) 和 K1 (-100 mV), 我们发现在 LiOH 溶液中还原峰在更正的电位出现, 这进一步证实了上文 XRD 分析阐明的 Li^+ 对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转变为 Fe_3O_4 过程的促进作用, 使这个反应能在更正的电位发生。第二次扫描之后 (包括第一次的氧化峰) 扫描峰形状基本相同。L2, L3, L4, L5 分别代表 Fe_3O_4 到 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 到 Fe , Fe 到 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 到 Fe_3O_4 的反应 (两端的尖峰为出氢出氧峰), 这一过程类似于镍铁电池中铁电极的反应。然而, 比较 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在两个电解质溶液中的氧化峰, 我们发现在 LiOH 溶液中两峰 (L4, L5) 距离为 0.23 V , 而在 KOH 溶液中两氧化峰 (K2, K3) 距离为 0.52 V 。实际的放充电曲线更加清楚地表明 LiOH 电解液对放充电台阶高度的

表 2 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 电极放充电数据表

Table 2 Data of discharge/charge of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cathode*

Charge state	Saturated	Saturated	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH
	LiOH solution (Cycle 1)	LiOH solution (Cycle 2)	solution (Cycle 2)
Charge plateau 1 (V)	0.550	0.544	0.762
Charge plateau 2 (V)	0.662	0.654	0.982
Charge step (V)	0.112	0.090	0.220
Discharge plateau 1 (V)	0.365	0.314	0.410
Discharge plateau 2 (V)	0.260	0.242	0.208
Discharge step (V)	0.105	0.072	0.202

* Refer to Fig. 1

3 结 论

- 1) α -Fe₂O₃ 在 LiOH 水溶液中只发生很少的锂化, 然后按 Ni-Fe 电池反应机制生成 Fe₃O₄;
- 2) Fe₃O₄ 在 LiOH 电解液中一部分按 Ni-Fe 电极反应机制, 另一部分发生 Li⁺ 的吸附及插入作用, 并且二者协调的结果是使充电曲线的台阶高度较在 KOH 电解液中大为降低, 使 α -Fe₂O₃ 更容易地转化到 Fe₃O₄, 从而提高了 α -Fe₂O₃(Fe₃O₄) 电极的充电容量;
- 3) 每次充电至最高状态, 生成的 Fe₃O₄ 新相对 Li⁺ 有极强的吸附作用. 而这种高比表面的 Fe₃O₄ 对之后马上进行的放电 (Li⁺ 插入) 反应有极大的协助效应, 使更多的 Li⁺ 进入 Fe₃O₄ 或 Fe(OH)₂ 晶格.

参 考 文 献

- 1 Li Wu, Dahn J R, Wainwright D S. *Science*, **1994**, **264**: 1115
- 2 Pistoia G. *J. Power Sources*, **1983**, **9**: 307
- 3 Morzilli S, Scrosati B, Sgarlata F. *Electrochim. Acta*, **1985**, **30**: 1271
- 4 Abraham K M, Pasquariell, D M Willstaedt E B. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**(No. 3): 743
- 5 Tabuchi Missuharu, Ado Kazuaki, Sakaebe Hikari, *et al. Solid State Ionics*, **1995**, **79**: 220
- 6 Thackeray M M, David W I F, Goodenough J B. *J. Solid State Chemistry*, **1998**, **55**: 280
- 7 Fontcuberta J, Rodriguez J, Rernet M, *et al. J. Appl. Phys.*, **1986**, **59**(6): 1918
- 8 Pernet M, Strobel P, Bonnet B, Bordet P, Chabre Y. *Solid State Ionics*, **1993**, **66**: 259
- 9 Pernet M, Strobel P. *Diffusion Defect Data (Part A)*, **1995**, **127-178**: 73
- 10 Yang Hui, Yang Huaquan, Lu Yinlin, *et al. J. Power Sources*, **1996**, **62**: 223
- 11 Chakkaravarthy C, Periasamy P, Jegannathan S, *et al. J. Power Sources*, **1991**, **35**: 21
- 12 Jayalakshmi M, Begum B N, Chidambaram V R, *et al. J. Power Sources*, **1992**, **39**: 113

Lithiation Behavior of α -Fe₂O₃ in LiOH Electrolyte Solution*

Li Ming Yang Huaquan

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The lithiation behavior of α -Fe₂O₃ is investigated at ambient-temperature in LiOH solutions by methods of cyclic voltammetry, IR and tracking XRD and ICP analyses. The results reveal that lithiation can take place to a small extent in α -Fe₂O₃ and its electrochemically synthesized product is Fe₃O₄ but lithiation process is limited by the unavoidable extrusion of iron in alkaline solutions. It is suggested that Li⁺ intercalation promotes iron's extrusion from α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄, and that a coordination effect occurs between lithiation and iron extrusion, which shortens the steps of cyclic curves and improves the capacity significantly. These results are compared with experiments, in which α -Fe₂O₃ electrodes cycled in KOH solutions are tested by CV, XRD and ICP.

Keywords: α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, Aqueous secondary lithium batteries, Ni-Fe batteries

Received 1999-12-23, revised 2000-04-07. Correspondent: Yang Huaquan. *The Project Supported by NSFC