

文章编号: 1006-3471(2007)01-0082-04

电解条件对电化学法制备 FeO_4^{2-} 的影响

周艳 杨卫华* 毕冬勤 黄婷婷 孙振 郭泉峰

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建泉州 362021)

摘要: 以铁丝网作阳极, 应用电解氧化法制备 FeO_4^{2-} 溶液, 并合成固体 K_2FeO_4 。研究电解条件(如搅拌、超声、静置、温度、电流密度等)对该制备过程电流效率的影响规律。结果表明: 以 14 mol/L NaOH 作电解液, 于 30℃、10 mA·cm⁻² 及搅拌作用下电解, 可获得较高的电流效率。

关键词: FeO_4^{2-} ; 电流效率; 电解

中图分类号: O 646

文献标识码: A

高铁酸盐具有强氧化性, 它被广泛应用于某些无机物和有机物的选择性氧化^[1-2], 也常被用作高效、无毒的新型水处理剂和消毒剂^[3-4]。此外, 高铁(VI)酸盐能够发生 3 电子放电, 在强碱性溶液中可稳定存在, 且对环境友好, 以其用作碱性电池正极材料也引起人们的极大兴趣^[5-7]。

目前, 高铁酸盐的制备方法主要有化学法^[1]、干法^[1]和电解氧化法^[8-9]。化学法具有产率和纯度较高等优点, 但工艺复杂, 成本较高, 合成过程需使用毒性很大的氯气, 对环境造成较大污染。干法反应过程简单、产品纯度也较高, 但反应温度较高, 容易引起爆炸。电解法一般是采用电解铁阳极, 于强碱性电解液中生成高铁酸盐。其操作简便, 对环境无污染, 但存在制备效率较低的问题。本文即以阳极氧化法制备 FeO_4^{2-} 溶液, 并合成了 K_2FeO_4 , 系统地研究了制备条件(如搅拌、超声、静置、电流密度、温度等)对电流效率的影响规律。

1 实验部分

1.1 阳极的预处理

截取一定面积的铁丝网叠 10 层, 放进 14 mol/L NaOH 溶液中, 用 KQ-250DB 型数据超声波清洗

器(昆山超声仪器公司)清洗至无气泡产生, 再经蒸馏水超声清洗, 电吹风吹干。

1.2 电解合成 FeO_4^{2-} 溶液

实验用电解槽为有机玻璃材料, 由 1 个阳极室和等体积的 2 个阴极室组成, 阳极室和阴极室之间用聚磺酸树脂膜隔开。阳极材料选用比表面积较大的细铁丝网($d=0.026$ cm), 表观面积 340 cm², 阴极为泡沫镍。阳极室和 2 个阴极室各装入 120 mL 14 mol/L NaOH 溶液。恒电流电解使用 ZF-9 恒电位/恒电流仪(上海正方)。

1.3 K_2FeO_4 固体的制备

向阳极电解液中加入 40 mL 50% 的 KOH 溶液, 缓慢搅拌 1 min, 静置 10 min 后, 用砂芯漏斗抽滤得到 K_2FeO_4 固体。所得固体依次用环己烷(30 mL)和无水乙醇(30 mL)洗 4 次, 无水乙醚(20 mL)洗 2 次, 然后于 DZF-6020 型真空干燥箱中 65℃ 干燥 3 h 后放在盛有 P_2O_5 干燥剂的干燥器中保存。

1.4 分析方法

电解液中的 FeO_4^{2-} 浓度由分光光度法测定^[10], K_2FeO_4 固体纯度用铬酸盐法^[5]测定。

以上实验试剂均为分析纯, 溶液用去离子水配制。

2 结果与讨论

2.1 搅拌、静置及超声对电流效率的影响

搅拌、静置及超声作用是影响电解合成 FeO_4^{2-} 电流效率的关键因素。图 1 分别示出在 30°C 、 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下电解, 搅拌、静置及超声作用对电流效率的影响。可以看出 (1) 搅拌电解, 电流效率随电解时间的变化较稳定, 静置条件下, 电流效率低于搅拌电解, 且随时间的变化不稳定。原因是搅拌能加速电解产物的扩散, 从而加快反应的进行, 而静置下的电解液仅依靠电极副反应产生的 O_2 起搅拌作用, 其效率低, 生成的 FeO_4^{2-} 无法及时得到扩散。(2) 60% 功率超声电解, 前 1 h 的电流效率较高, 1.5 ~ 2.5 h 之间电流效率变化较稳定, 2.5 h 之后逐渐下降, 且明显低于前两个电解条件。超声是借助声冲击流、声空化的非线性效应来促进固—液界面的表面更新并加快过程的传递速率^[11], 据图 1, 以 60% 功率超声电解, 其电流效率在 2.5 h 之前比静置条件下的大, 之后反而不如, 这可能是因为 FeO_4^{2-} 在超声作用下的分解速率大于生成速率之故。(3) 实验表明, 超声功率越大, FeO_4^{2-} 分解速率越快, 所以 100% 功率的超声电解, 其电流效率更低, 并且此时阳极液呈现较深的棕色。综上所述, 使用搅拌电解是合成 FeO_4^{2-} 最适宜的手段。

2.2 温度对电流效率的影响

温度也是影响电解合成 FeO_4^{2-} 的主要因素之一。图 2 示出在搅拌作用下, 恒定电流密度为 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 温度对电流效率的影响曲线。总体而言, 电解初期电流效率随温度升高而升高, 之后则逐渐呈下降趋势。据图可见, 30°C 下, 电流效率比较稳定, 且随电解时间的变化不大。而在 40°C 时, 电流效率则于前 1 ~ 2 h 内逐渐上升, 之后回落; 温度越高, 下降趋势更为明显。

实验同时表明, 以铁丝网作阳极电解合成 FeO_4^{2-} , 适当提高温度可使阳极液中 OH^- 的活性增大, 减缓铁电极表面的钝化^[12], 从而有利于提高电流效率, 但温度升高又会促使溶液中 FeO_4^{2-} 的

分解加快, 造成产品中含有较多的三价铁, 即产品呈现一定的棕色, 不再是紫黑色。

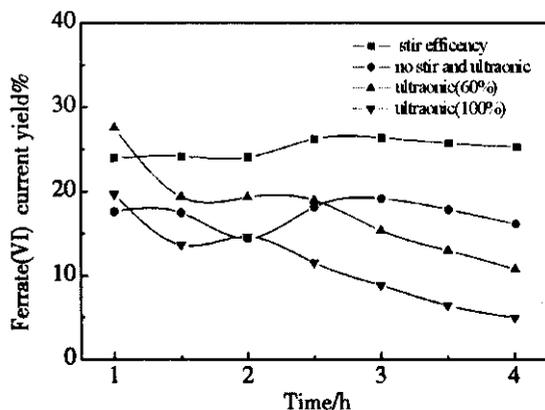


图 1 以铁丝网作阳极在 30°C 、 14 mol/L NaOH 溶液和 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下电解制备 FeO_4^{2-} , 搅拌、静置及超声作用对电流效率的影响曲线

Fig. 1 Influence of stir or no stir and ultrasonic or ultrasonic on the ferrate(VI) current yield electrolyzed at iron lattice anode in 14 mol/L NaOH solution, 30°C current density: $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

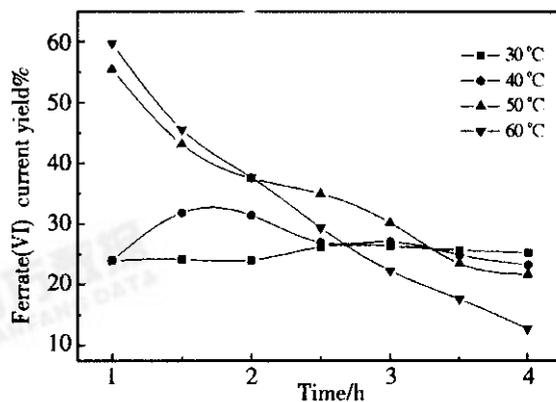


图 2 以铁丝网作阳极, 14 mol/L NaOH 作电解液, $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下电解制备 FeO_4^{2-} 电流效率随温度变化关系

Fig. 2 Variation of the ferrate(VI) current yield with electrolysis temperatures electrolyzed at iron lattice anode in 14 mol/L NaOH solution current density: $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

2.3 电流密度对电流效率的影响

图 3 示出在 30°C 、搅拌作用下, 以不同的电流密度电解合成 FeO_4^{2-} , 其电流效率随电流密度的

变化.可以看出 (1)在较小的电流密度(如 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下电解,电流效率于整个电解过程中变化比较稳定 (2)以 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度电解,其电流效率比 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大,但电流效率于前1.5 h 逐渐增大,2~3 h 基本稳定,3 h 之后逐渐下降; (3)继续增大电流密度,即如 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,电流效率反而明显下降,这是因为:在较小电流密度下,电解速率乃随极化电流的上升(或增大)而加快,从而使生成 FeO_4^{2-} 的电流效率也相应提高,但如极化电流过大,则因电极表面氧吸附严重,电流效率反而下降.据图 3, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度当为电解合成 FeO_4^{2-} 的适宜条件.

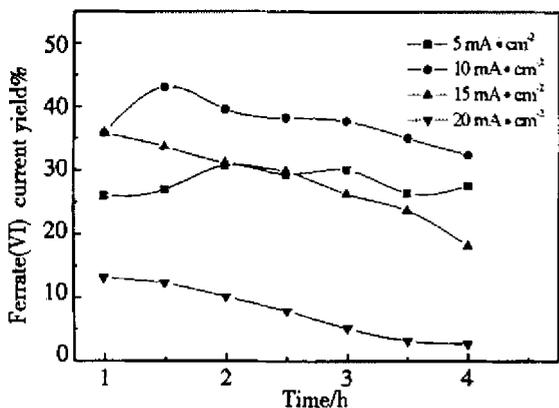


图 3 以铁丝网作阳极,在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 14 mol/L NaOH 溶液中电解制备 FeO_4^{2-} 的电流效率随电流密度变化曲线

Fig. 3 Variation of the ferrate(VI) current yield with current density electrolyzed at iron lattice anode in 14 mol/L NaOH solution, $30 \text{ }^\circ\text{C}$

3 结 论

以铁丝网作阳极, 14 mol/L NaOH 作电解液,在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度和搅拌作用下电化学合成 FeO_4^{2-} ,可获得较高的电流效率.

参考文献(References):

[1] Delaude L, Laszlo P. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI) [J]. J Org Chem, 1996, 61 : 6360.
 [2] Shama V K. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant [J]. Adv Environ Res, 2002, 6 : 143.

[3] Ma J, Liu W. Effectiveness of ferrate(VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters [J]. Water Res, 2002, 36 : 4959.
 [4] Jiang J Q, Wang S, Panagouloupoulos A. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant water and wastewater treatment [J]. Chemosphere, 2006, 63 : 212.
 [5] Licht S, Wang B, Ghosh S, et al. Energetic iron(VI) chemistry: the super-iron battery [J]. Science, 1999, 285 : 1039.
 [6] Licht S, Wang B, Ghosh S, et al. Enhanced Fe(VI) cathode conductance and charge transfer: effects on the super-iron battery [J]. Electrochem Commun, 2000, 2 : 535.
 [7] Yang W H, Wang J M, Pan T, et al. Studies on the electrochemical characteristics of $\text{K}_2\text{Sr}(\text{FeO}_4)_2$ electrode [J]. Electrochem Commun, 2002, 4 : 710.
 [8] Bouzek K, Rousar I. Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution. Part 3: current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions [J]. J Appl Electrochem, 1997, 27 : 679.
 [9] He W C, Wang J M, Shao H B, et al. Novel KOH electrolyte for one-step electrochemical synthesis of high purity solid K_2FeO_4 : comparison with NaOH [J]. Electrochem Commun, 2005, 7 : 607.
 [10] Jia H D (贾汉东), Yang X L (杨新玲). Direct spectrophotometric measurement of FeO_4^{2-} [J]. Chinese J Anal Chem (分析化学), 1999, 5 : 416.
 [11] Neppiras E A. Acoustic cavitation [J]. Review Section of Physics Letters, 1980, 61 : 159.
 [12] Mathieu D K, Thierry B, Daniel B, et al. The electrochemical generation of ferrate at pressed iron powder electrodes: effect of various operating parameters [J]. Electrochim Acta, 2003, 48 : 1425.

The Influence of Electrolytic Conditions on Synthesis of FeO_4^{2-}

ZHOU Yan , YANG Wei-hua* , BI Dong-qin ,
HUANG Ting-ting , SUN Zhen , GUO Quan-feng

(College of Material Science and Engineering , Huaqiao University , Quanzhou 362021 , Fujian , China)

Abstract : The FeO_4^{2-} was synthesized using iron lattice as anode and the solid K_2FeO_4 was also prepared. Influence of electrolytic conditions , such as stir , ultrasonic , temperature and current density on the current efficiency were studied. The results showed that preferable ferrate(VI) current yield was obtained in a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, temperature 30°C and 14 mol/L NaOH as electrolyte under at stirring effect.

Key words : FeO_4^{2-} ; current yield ; electrolysis