

FeS 阳极过程电化学研究

徐洪辉^{*1}, 徐 徽², 杜 勇¹, 潘 竹¹, 张云河², 舒余德²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 4100832;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用高温合成法由光谱纯的 Fe 和 S 制备 FeS, 并应用电位扫描和电位阶跃法研究 FeS 在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ 溶液中的阳极电化学行为. 考察酸度对 FeS 阳极极化的影响, 测定阳极过程的传递系数、交换电流 I_0 和 Fe^{2+} 在 FeS 中的固相扩散系数 D_{Fe} 以及不同电极电位下阳极电化学反应活化能 E_a .

关键词: FeS; 磁黄铁矿; 阳极电化学; 阳极氧化; 极化

中图分类号: O646.542

文献标识码: A

金属硫化矿普遍存在于自然界中, FeS 或 Fe_{1-x}S 又名磁黄铁矿, 常与 Cu、Ni 和 Pb 等金属硫化矿伴生. 目前有关 Cu_2S 、 Ni_3S_2 、 FeS_2 和 CuFeS_2 电化学行为的研究报道甚多, 但涉及磁黄铁矿的^[1~5]则相对较少. 冶金过程中, 金属硫化矿的浮选和水溶液浸出大多与金属硫化矿的电化学行为有关, 作为伴生矿的 FeS, 其电化学行为在不同程度上会影响这些金属硫化矿的湿法冶金工艺过程. 再者, FeS 还可用作二次电池的电极活性物质^[6]. 因此, 对 FeS 阳极过程电化学的研究具有重要的理论和实用价值. 本文拟在研究工作^[7]的基础上, 对高温合成法制备的 FeS 的阳极过程电化学作进一步研究.

1 实验部分

1.1 FeS 的合成及电极制作

原材料 Fe 棒和 S 粉均为光谱纯. 先将 Fe 棒车削成铁屑, 清洗干净后, 用氢气高温还原处理.

按原子比 $\text{Fe} : \text{S} = 1 : 1$ 称取 Fe 和 S, 封装在充有高纯氩气的石英管中, 置于立式高温炉内. 参考 Fe-S 二元系相图^[8], 先缓慢升温至 400°C , 保温 5 h, 再缓慢升温至 1000°C , 保温 2 h; 最后升温至 1210°C , 保温 1 h. 冷却后, 将样品研磨成粉末, 再将粉末样品封装于充有高纯氩气的石英管中, 升温至 1210°C , 并保温 1 h; 冷却后, 再研磨成粉末.

将 FeS 粉末分装于数只一端封口的内径(ϕ)4 mm 小石英管中, 一并套装于大石英管内,

收稿日期:2003-05-12, 修订日期:2003-09-01

*通讯联系人 Tel: (86-731)8836323 E-mail: honghuixu@hotmail.com

充入高纯氩气后封装. 石英管置于立式高温炉内, 升温至 1 210 , 保温 20 min. 然后降温至 1 000 , 并恒温热处理 5 h, 最后缓慢冷却至室温, 即得熔铸圆柱体样品.

将上述圆柱状 FeS 样品两端磨平, 紧密嵌装于聚四氟乙烯圆棒内孔中; FeS 与 Cu 导电引线间采用金属 Ag 粉作电接触剂, 将 Ag 粉压实后用棉花和 AB 胶固定.

1.2 仪器与方法

仪器: H 型玻璃电解池(含 Pt 片辅助电极、饱和甘汞电极)、501 型超级恒温槽、CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司)、PHS-25 型 pH 计(上海雷磁仪器厂).

参比电极为饱和甘汞电极, 化学试剂均为分析纯.

用电位扫描(或循环伏安)、恒电位阶跃研究 FeS 的阳极电化学过程. 物相鉴定采用化学法和 X 射线衍射分析技术.

电化学测试系统的可靠性验证: 测定 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中 $(\text{CN})_6^{4-}$ 离子扩散系数 D , 并将测定结果与文献中的理论值对比.

电解质溶液为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$, 氩气氛保护. 实验温度为 25 . 每次实验前, FeS 研究电极需经抛光, 清洗, 电解池内通氩气 20 min 后进行实验. 文中电位均相对于饱和甘汞电极电位而言.

2 结果及讨论

2.1 FeS 阳极稳态极化

在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ (25 , pH = 0.75) 溶液中, FeS 的电极电位测定值为 0.095 V, 其阳极稳态极化曲线如图 1 所示. 图中, FeS 于 0.45 V 附近处起波, 并在 0.65 V 左右达到峰值(峰), 然后进入钝化区, 至约 1.45 V 处, 又出现第 2 个阳极氧化峰(). 回扫时分别选择以下两种方式^[7]: 1) 从处在峰 上升区的 A 点电位回扫, 则回扫电流大于正扫电流; 2) 从峰 的峰值电位之后的 B 点电位回扫, 则回扫电流小于正扫电流. 据文献报道, 对黄铁矿 FeS_2 ^[9] 和黄铜矿 CuFeS_2 ^[10] 也有类似的现象出现(文献上用活性中心理论解释). 实验还发现, 峰 I 也存在与 A、B 点相似的回扫点.

2.2 酸度的影响

图 2 示出 FeS 在不同酸度下的阳极极化曲线, 如图可见, 在弱酸性溶液(曲线 A 和 B) 中, 第 1 个电流峰(I) 不明显; 在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ (pH = 1.13) 溶液中, 电流峰 I 变得很明显; 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (pH = 0.22) 溶液中, 电流峰 I 急剧增大, 并明显后移. 对阳极电流峰 I, 其相应的主要电化学反应^[7]为:



低电位区, 阳极反应主要按反应式(1)进行; 高电位区, 阳极反应主要按反应式(2)进行. 由于 H^+ 对 FeS 具有化学溶解倾向, 可降低 S 原子脱离 FeS 晶格的逸出功, 从而降低反应活化能, 故 H^+ 对式(2)的正向反应具有催化作用. 随着溶液酸度的增大, 由反应式(2)产生的阳极

电流相应增大.

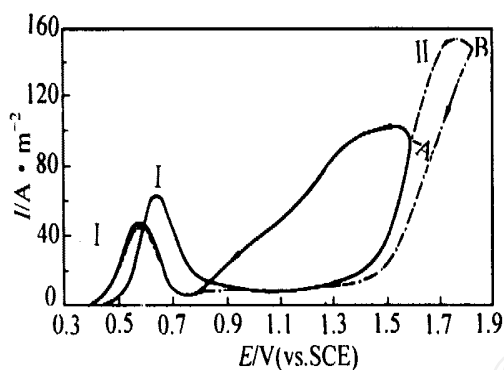


图 1 FeS 阳极稳态极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curve of FeS
(potential sweep speed $1.2/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

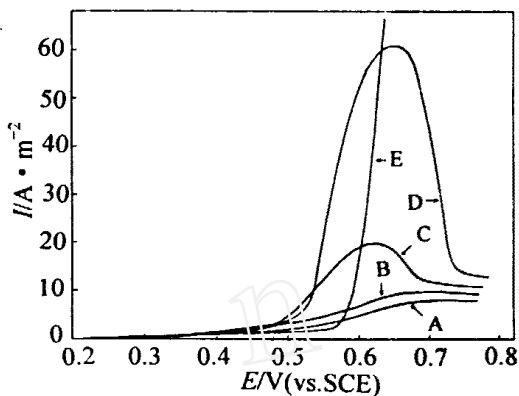


图 2 酸度对 FeS 阳极极化的影响

Fig. 2 Acidity effect on the FeS anodic polarization
experimental conditions: a) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ (pH = 5.8) b) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ (pH = 1.90) c) $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ (pH = 1.13) d) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ (pH = 0.75) e) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (pH = 0.22)
(scan rate: $1.2/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

2.3 电位阶跃结果讨论

据文献[7]旋转圆盘电极实验证实,液相传质过程对 FeS 电极反应的影响很小. 图 3 示出 FeS 电极于不同阶跃电位下的 $I \sim t^{1/2}$ 关系曲线. 如图, $I \sim t^{1/2}$ 的线性很好,表明该电极反应受电化学极化和 Fe 原子固相扩散传质步骤混合控制.

据图 3 各 $I \sim t^{1/2}$ 直线的截距 ($I_{t=0}$) 和斜率 (k),可进一步绘出过电位 $\sim \ln I_{t=0}$ 和 $k \sim I_{t=0}^2$ 变化关系. 结果分别如图 4, 图 5 所示.

由图 4 和图 5 的实验数据,经线性回归处理可得:

$$= 0.22 + 0.133 \ln I_{t=0} \quad (3)$$

$$k = 0.406 + 0.044 I_{t=0}^2 \quad (4)$$

据 Tafel 方程

$$= [R T / (n F)] \cdot (\ln I - \ln I_0) \quad (5)$$

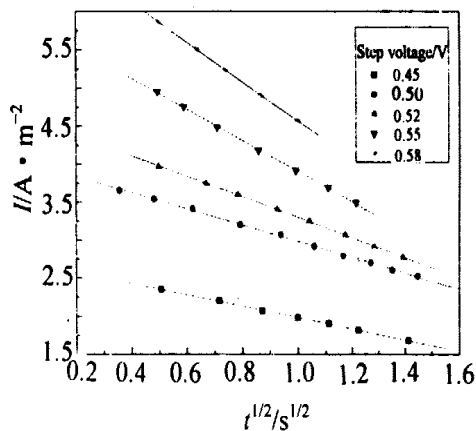


图 3 电位阶跃 $I \sim t^{1/2}$ 关系曲线

Fig. 3 Relationship between I and $t^{1/2}$ for different step voltage

求得传递系数 $\alpha = 0.193$, 交换电流 $I_0 = 0.191 \text{ (A} \cdot \text{m}^{-2}\text{)}$

又按式(4), 知 $k \sim I_{t=0}^2$ 斜率 $= 2/[nFC_{\text{Fe}}^0(D_{\text{Fe}})^{1/2}] = 0.0435$, 其中, C_{Fe}^0 为 Fe^{2+} 的本体浓度, D_{Fe} 为 Fe^{2+} 固相扩散系数. 如取 FeS 的密度^[12] 为 $4.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则有 $C_{\text{Fe}}^0 = 5.29 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 由此, 可得, Fe^{2+} 在 FeS 中的固相扩散系数为 $D_{\text{Fe}} = 2.58 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

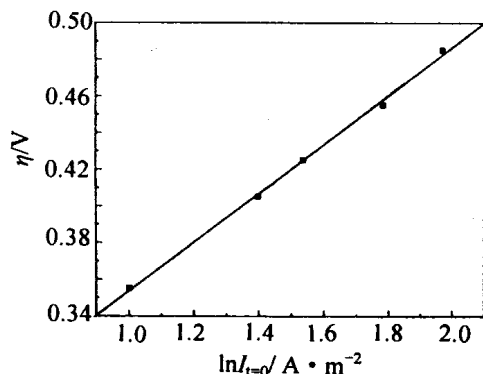


图 4 $\alpha \sim \ln I_{t=0}$ 变化关系

Fig. 4 Relationship between the α and $\ln I_{t=0}$

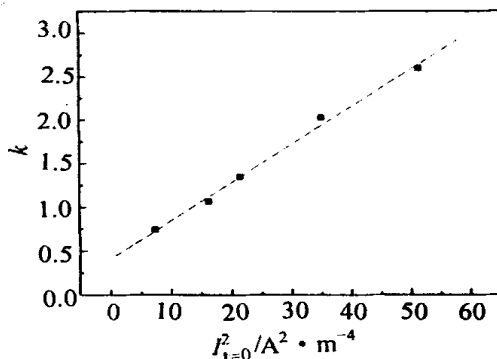


图 5 $k \sim I_{t=0}^2$ 变化关系

Fig. 5 Relationship between the k and $I_{t=0}^2$

2.4 阳极电化学反应活化能

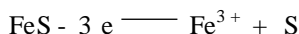
根据 FeS 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ (25 °C 时, $\text{pH} = 0.75$) 溶液中分别于 25 °C, 34 °C, 44 °C 和 54 °C 下测定的稳态极化曲线, 选取 0.54 V、0.56 V、0.58 V 和 0.60 V 4 个电位点, 作 $\ln I \sim 1/T$ 图, 结果如图 6 所示, $\ln I \sim 1/T$ 具有很好的线性关系.

按图 6, 先求取各 $\ln I \sim 1/T$ 直线的斜率, 进而求得不同电极电位下的反应活化能 (E_a) 分别为: 0.54 V: $27.1 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$; 0.56 V: $19.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$; 0.58 V: $15.7 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$; 0.60 V: $10.4 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$.

以上表明, 在 0.54 V ~ 0.60 V 电位之间 FeS 电极的阳极反应活化能均小于 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 且当电极电位为 0.54 V 左右时, 阳极过程受电化学极化和固相扩散传质步骤混合控制; 随着电极电位升高, 反应活化能降低, 至 0.60 V 时, 阳极过程基本上受固相扩散传质步骤控制.

3 结 论

1) FeS 阳极过程氧化峰 (I) 的主要电化学反应为:



2) 随着溶液酸度的增大, 该阳极氧化峰 (I) 的峰电

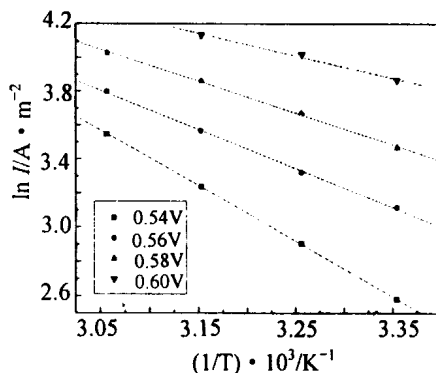


图 6 $\ln I \sim (1/T) \cdot 10^3$ 关系图

Fig. 6 Relationship between the $\ln I$ and $(1/T) \cdot 10^3$

流增大.

3) 电位阶跃实验给出电化学反应 $\text{FeS} - 3x\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{S} + x\text{Fe}^{3+}$ 的传递系数 为 0.193, 交换电流 I_0 为 $0.191 (\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$, Fe^{2+} 在 FeS 中的固相扩散系数 D_{Fe} 为 $2.58 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

4) 在 0.54 V ~ 0.60 V 的不同电位下, FeS 阳极过程的反应活化能 E_a 变动于 27.1 ~ 10.4 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 之间.

Electrochemical Study on the Anodic Process of FeS

XU Hong-hui^{*1}, XU Hui², DU Yong¹, PAN Zhu¹, ZHANG Yun-he², SHU Yu-de²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ferrous sulfide (FeS) was synthesized with spectrum-pure Fe and S at high-temperature, and its anodic behaviors in the solution of $0.5 \text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{mol L}^{-1} \text{K}_2\text{SO}_4$ was studied by using voltage sweep and step voltage techniques. The effects of acidity on the anodic polarization curves of FeS were investigated. The transfer coefficient and exchange current density I_0 in the anodic electrode process, and the solid diffusion coefficient D_{Fe} of Fe^{2+} in FeS were measured. And also the activation energies of anodic reaction at different voltages was also determined.

Key words: FeS, Pyrrhotite, Anodic electrochemistry, Anodic oxidation, Polarization

References:

- [1] Pratt A R, Muir I J, Nesbitt H W. X-ray photoelectron and Auger spectroscopy studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(2): 827 ~ 841.
- [2] Li Jun, Zhu Xi-meng, Wadsworth M E. Raman spectroscopy of natural metal sulfide [A]. In: Hager J P, EPD Congr 1993, Proc Symp TMS Annu Meet [C]. Warrendale Pa: Miner Met Mater Soc., 1993. 229~244.
- [3] Rao M K Y, Natarajan K A. Electrochemical behavior of sulfide minerals under open-circuit conditions [J]. *Trans Indian Inst Met.* 1986, 39(6): 582 ~ 591.
- [4] Renuka R, Ruben J Isac. Electrochemical investigation of the commercial iron sulfide stick-interaction with complexing ligands [J]. *J Colloid Interface Sci.*, 2001, 233(1): 56 ~ 64.
- [5] Guan Cong-sheng (管从胜), Duan Shu-zhen (段淑贞), Li Ru (李如). Electrochemical synthesis of FeS electrode and its behavior measurement [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 1999, 5(3): 326 ~ 331.

- [6] Yoshio, Masayuki. Lithium secondary battery using iron sulfide electrode [P]. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP10 199,506, 1998.
- [7] Xu Hong-hui (徐洪辉), Lin Xin-hai (李新海), Shu Yu-de (舒余德), et al. Electrochemistry of FeS anodic oxidation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (in Chinese), 2000, 10(3): 430 ~ 432.
- [8] Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams[M]. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986. 1 103.
- [9] Biegler T, Swift D A. Anodic behavior of pyrite in acid solutions [J]. Electrochimica Acta, 1979, 24(4): 415 ~ 420.
- [10] Biegler T, Swift D A. Anodic electrochemistry of chalcopyrite [J]. J. Appl. Electrochem., 1979, 9(5): 545 ~ 554.
- [11] Shu Yu-de(舒余德), Chen Bai-zhen(陈白珍). Research Methods for Metallurgical Electrochemistry (冶金电化学研究方法) [M]. Changsha: CSUT Press (中南工业大学出版社), 1990. 187 ~ 191.
- [12] Pan Zhao-lu (潘兆橐). Crystallography and mineralogy (结晶学及矿物学(下)) [M], Beijing: Geology Press, 1985. 33.