

文章编号:1006-3471(2004)01-0087-07

高铁酸盐电化学合成的研究

许家驹,王建明*,杨卫华,陈 诚,张鉴清

(浙江大学化学系,浙江 杭州 310027)

摘要: 采用电化学阳极氧化法制备高铁酸盐,研究制备条件对电解产率的影响.结果表明,灰口铸铁是较为理想的阳极材料.在以 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 作电解液、20 和电流密度 $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下电解 1h,得最高电流效率为 68.5%,优于使用 KOH 作电解液.

关键词: 高铁酸盐;电流效率;极化曲线

中图分类号: O 646

文献标识码: A

从 20 世纪 70 年代开始,高铁酸钾就被视为一种高效、无毒的新型水处理剂和消毒剂^[1~3],并在环保方面显示出良好的前景.近年来,人们发现高铁(VI)酸盐虽能发生三电子放电,但在强碱溶液中却能够稳定存在,且具有环境友好特性,因此将其作为化学电源正极材料也引起人们的极大兴趣^[4~6].目前高铁酸盐的制备方法主要有化学氧化法和电化学法,化学法工艺复杂,成本较高,合成过程中需使用毒性很大的氯气,对环境造成较大污染,其推广应用受到限制. Poggendorf^[7]最先观察到铁在浓碱溶液中经阳极氧化可产生 Fe(VI) 酸盐的现象.此后,不断有研究者^[8~10]对此进行继续探索.从环境角度考虑,高铁酸盐的电化学制备方法优于化学法,但前者存在制备效率较低的问题.本文采用电化学阳极氧化法制备了碱性高铁酸盐溶液,系统地研究了制备条件(如阳极材料、电解液组成、电解电流、温度等)对高铁酸盐产率的影响规律.

1 实验部分

1.1 电化学制备方法

实验用电解槽由一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以 CM-001 隔膜隔开(均相离子交换膜),电解槽使用有机玻璃材料.阳极材料分别选用灰口铸铁(HT2040)、A3 钢和 304 不锈钢,表观面积为 33.0 cm^2 ,阴极为镍片.阳极室和阴极室装入相同电解液,电解时阳极室通入氮气进行强制对流,电源为 ZF-8 恒电流仪(上海正方电子电器有限公司).

收稿日期:2003-09-06,修订日期:2003-11-09

* 通讯联系人, Tel: (86-571) 87951513, E-mail: wjm@cmsce.zju.edu.cn

国家自然科学基金(50172041)资助

1.2 极化曲线测试方法

极化曲线测试采用三电极体系,研究电极为不同铁电极,对电极为铂电极,参比电极为 HgO/ Hg 电极.测试系统由 M273 恒电位仪(美国 EG&G 公司)、计算机及相应控制软件(PowerSuite)组成,阳极极化曲线测试从开路电位起扫,扫速 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.3 高铁酸盐的分析方法

高铁酸盐溶液的浓度分析用铬酸盐法^[11],总铁含量测定用重铬酸钾滴定法^[12].

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 不同阳极材料对电流效率的影响

阳极材料的选择是电解合成的关键^[13],不同的阳极材料将对电解产率产生重要影响.实验表明,灰口铸铁是较为理想的阳极材料,其电流效率远远高于不锈钢和 A3 钢(见表 1).

表 1 不同阳极材料对电解合成高铁酸盐电流效率的影响
Tab. 1 Influence of different anodic materials on current yield for electro-synthesis of ferrate(VI) by anode oxidation*

Anodic material	Ferrate(VI) current yield / %
Stainless steel	3.0
A3 steel	7.2
Grey cast iron	65.2

* Experimental condition: $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$, 20 , current density $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, electrolysis time: 3 h

图 1 示出不锈钢和灰口铸铁电极于 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液中的阳极极化曲线. 如图可见,正向扫描时,两种电极均在一段较宽的电势范围内处于钝化状态. 但当电极电势正移至约 -0.096 V (vs. HgO/ Hg 电极,下同)处,不锈钢电极表面开始析氧,电流密度急剧增大;至电极电势约为 0.045 V 时,电极表面附近溶液开始呈棕红色,这显然是不锈钢中的 Fe 乃至 Cr 被氧化为高价化合物所致. 对灰口铸铁电极,其钝化区一直延伸至 0.630 V ,当电极电势大于此值时,电流密度急剧增大,电极表面周围的溶液开始呈紫红色(该颜色为高铁酸盐的特征色),并伴有大量氧气析出,可见此时的高铁酸盐是灰口铸铁电极在过钝化溶解条件下生成的. 以上

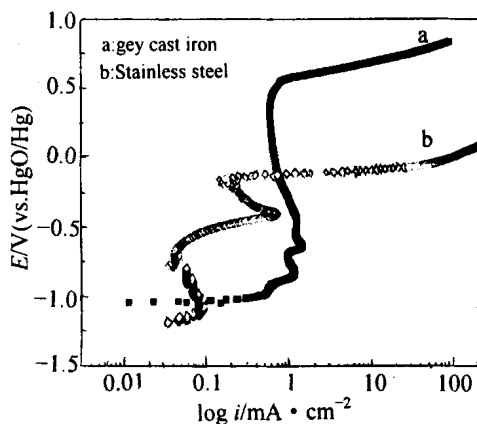


图 1 不锈钢电极和灰口铸铁电极于 25°C , $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 1 Anodic polarization curves of stainless steel and grey cast iron electrodes in $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ at 25°C

结果表明, O_2 在不锈钢电极上的析出电位远低于其在灰口铸铁电极上的析出电位, 而且不锈钢电极表面更加容易发生析氧的电催化反应。

图 2 为表 1 中所列三种阳极材料在相同电流密度下电解后的表面 SEM 照片。如图所见, 灰口铸铁阳极因电解而发生了严重的腐蚀, 而不锈钢阳极和 A3 钢阳极则腐蚀程度较轻; 据此可认为, 电解过程中灰口铸铁阳极表面主要发生的是高铁酸盐的生成反应, 而不锈钢和 A3 钢阳极主要发生的是析氧反应, 正是由于后两者的析氧历程消耗了大部分法拉第电流, 导致电流效率远远低于使用灰口铸铁。

2.2 电解液种类及浓度对电流效率的影响

以灰口铸铁作阳极, 分别用 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KOH 或 NaOH 溶液作电解液电解合成高铁酸盐, 从表 2 实验数据可以看出, 以 NaOH 作电解液的电流效率远高于 KOH。这是由于 K_2FeO_4 在碱性介质中的溶解度远小于 Na_2FeO_4 [14], 因此, 当以 KOH 作电解液时, 易在电极表面形成不溶性 K_2FeO_4 产物膜, 阻碍了溶解反应的持续进行, 而 Na_2FeO_4 因其溶解度较大, 不易在电极表面形成产物膜, 故其电解制备效率较高。

图 3 示出以灰口铸铁作阳极, 电解合成高铁酸盐电流效率随电解液 NaOH 浓度的变化。如图所见, 电流效率先随 NaOH 浓度的增大而增加, 至 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时达到最大值 65.2%, 而后又逐渐下降。这是因为在碱溶液一定的浓度范围内, OH^- 离子对铁阳极的溶解有一定的活化作用, 但随着碱浓度的增大, 溶液中自由水分子的浓度减小, 导致电解产物 Na_2FeO_4 溶解度下降, 并于电极表面形成产物膜, 而造成电流效率下降。

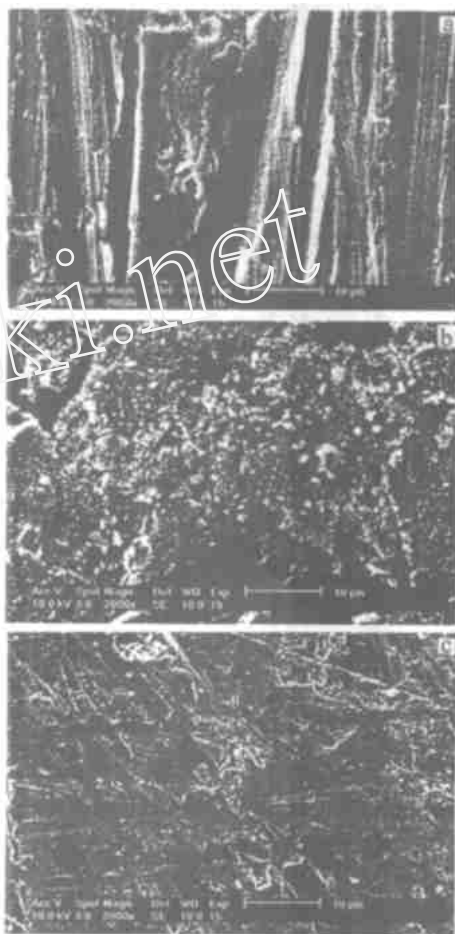


图 2 3 种阳极材料于 20°C 、 $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度和 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中电解 3 h 后的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photographs of three anodic material after electrolysis at current density $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH at 20°C for 3 h
a) A3 steel, b) grey cast iron, c) stainless steel

表 2 电解液组成对电解合成高铁酸盐电流效率的影响

Tab. 2 Influence of electrolyte composition on the current yield for electro-synthesis of ferrate(VI) by anode oxidation *

Electrolyte	Ferrate(VI) current yield/ %
KOH	7.7
NaOH	65.2

* Experimental condition: grey cast iron, $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH or $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH, 20°C , current density $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; electrolysis time: 3h

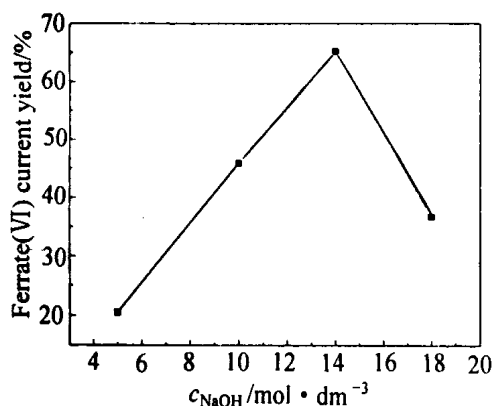


图 3 灰口铸铁阳极于 20°C , $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下电解 3 h 的电流效率随 NaOH 浓度的变化

Fig. 3 Variation of ferrate (VI) current yield with NaOH concentration for grey cast iron electrolyzed 3 h under $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density at 20°C

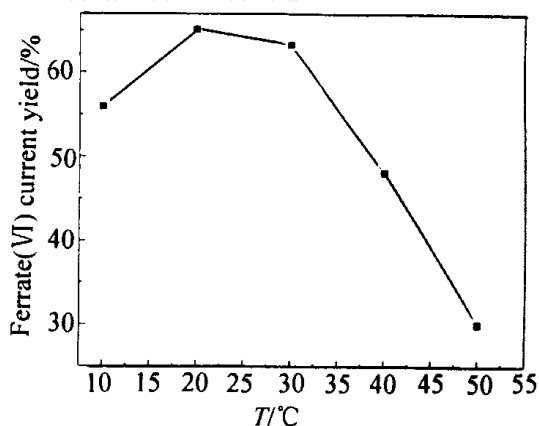


图 4 灰口铸铁阳极在 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中以 $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度电解 3 h 的电流效率与电解温度的关系

Fig. 4 Variation of ferrate (VI) current yield with electrolysis temperatures for grey cast iron electrolyzed 3 h in $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH solution under $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density

2.3 温度对电流效率的影响

对以灰口铸铁作阳极的高铁酸盐电解合成,适当升高电解温度有利于提高电流效率,即如图 4 所见, 20°C 时电流效率达到最大值 65.2%. 但过此之后又随温度升高而下降. 据文献^[15]报道,高铁酸盐在碱性溶液中容易按下式发生分解:



而温度的变化则是影响高铁酸盐在碱性溶液中稳定的因素之一,温度升高,溶液中高铁酸盐的不稳定性增强,这是造成电流效率先随温度升高而后下降的直接原因. 又如图 5 所见,在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间,高铁/总铁的浓度比变化不大,但总的趋势是温度升高,高铁酸盐在总铁中的含量下降. 这是由于,升温电解一方面加快了高铁的生成速率,另一方面又导致 FeO_4^{2-} 的加速分解,这两种因素共同作用的结果使得曲线在 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 之间出现一平台. 当温度高于 40°C 以

后,高铁/总铁浓度比明显下降。

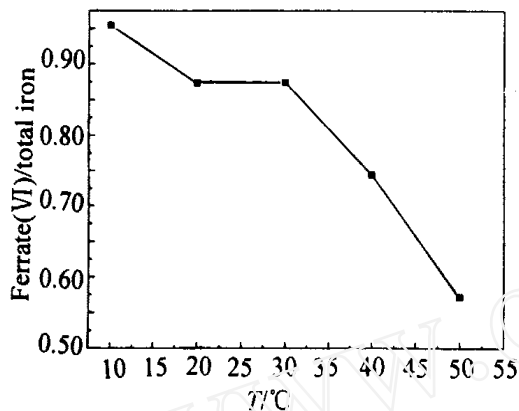


图5 灰口铸铁阳极于 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中以 $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度电解 3 h 后的高铁/总铁浓度比随电解温度变化

Fig. 5 Variation of the ratio of ferrate (VI) and total iron content with electrolysis temperatures under the condition of grey cast iron anode in $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH solution at $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density for 3 h electrolysis

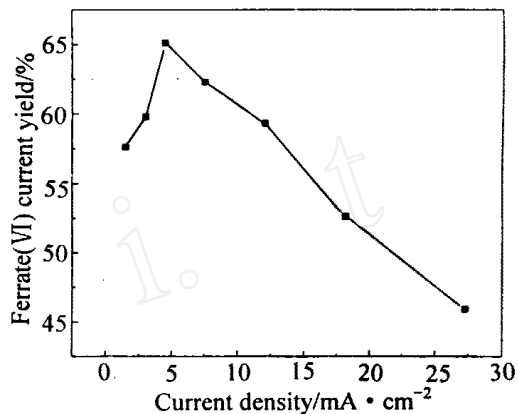


图6 灰口铸铁阳极在 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中于 20 °C 下电解 3 h 的电流效率随电流密度变化关系

Fig. 6 Variation of ferrate (VI) current yield with current densities for grey cast iron electrolyzed 3 h in $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH solution at 20 °C

2.4 电流密度对电流效率的影响

图6给出电解电流密度对电流效率的影响曲线。由图可见,随着电流密度的增大,电流效率呈现先升高后下降的趋势,当电流密度为 $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电流效率最大。在较小的电流密度下,因极化电位较低,由电解生成的低价态铁在总铁中的含量较高,故电流效率也较低。实验同时表明,当极化电流密度较大时,电解的主要产物是高价铁,相应的电流效率也较高。但如极化电流过大,则电极表面析氧严重,电流效率反而下降。

2.5 电解时间对电流效率的影响

图7示出电流效率随电解时间的变化关系。由图可见,电流效率随着电解时间的延长而明显下降,从电解 1 h 的 68.5% 下降至 6 h 的 52.0%。此外,电解液中的高铁/总铁浓度比也随着电解时间的延长而下降,例如由电解 1 h 的 0.901 下降至 6 h 的 0.806 (图略)。以上结果说明,高铁酸盐自身的分解是导致电流效率随电解时间的延长而

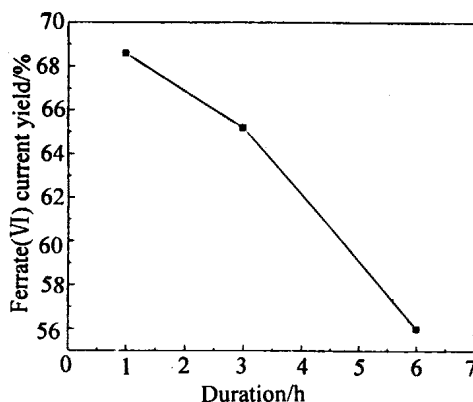


图7 灰口铸铁阳极于 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中以 $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度电解的电流效率随电解时间的变化关系

Fig. 7 Variation of ferrate (VI) current yield with electrolysis durations for grey cast iron anode electrolyzed in $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH solution under $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density at 20 °C

下降的主要原因之一.

3 结 论

灰口铸铁是电解制备高铁酸盐较为理想的阳极材料之一,电解时,以 NaOH 作电解液优于 KOH. 如以 $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 作电解液,于 20 和 $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度条件下进行电解,高铁酸盐的合成效率可达最大值(电解 1 h,效率为 68.5 %). 此外,电流效率还明显随电解时间的延长而下降.

Electrochemical Synthesis of Ferrate(VI) by Anodic Oxidation

XU Jia-ju, WANG Jian-ming^{*}, YANG Wei-hua, CHEN Cheng, ZHANG Jian-qing
(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract : The ferrate() was synthesized by electrochemical anodic oxidation. The effects of preparation conditions on the current yield of ferrate(VI) synthesis have been studied in this work. The experimental results showed that grey cast iron as an anodic material is suitable for electrochemical synthesis and NaOH solution as an electrolyte results in a higher current yield than KOH solution. The highest current yield was obtained at a current density $4.54 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, temperature 20 and $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH. In this case, a current yield of 68.5 % was obtained by electrolysis for 1 h.

Key words : Ferrate(VI), Current yield, Polarization curve

References :

- [1] Gilbert M B, Waite T D, Hare C. An investigation of the applicability of ferrate ion for disinfection[J]. J. Am. Water Works Assoc., 1976, 68:495.
- [2] Schink T, Waite T D. Inactivation of f2 virus with ferrate(VI) [J]. Water Res., 1980, 14: 705.
- [3] Fagan J, Waite T D. Condenser biofouling control with ferrate(VI) [J]. Environ. Sci. Technol., 1983, 7: 23.
- [4] Licht S, Wang B, Ghosh S, et al. Energetic iron(VI) chemistry: The super-iron battery[J]. Science, 1999, 285 :1 039.
- [5] 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.
- [6] Licht S, Tel-Vered R, Halperin L, et al. Direct electrochemical preparation of solid Fe(VI) ferrate, and super-iron battery compounds[J]. Electrochem. Commun., 2002, 4:933.

- [7] Beck F, Kaus R, Oberst M. Transpassive dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions[J]. *Electrochim. Acta*, 1985, 30:173.
- [8] Bouzek K, Rousar I. The study of electrochemical preparation of ferrate(VI) using alternating current superimposed on the direct current frequency dependence of current yield[J]. *Electrochim. Acta*, 1993, 38:1 717.
- [9] Bouzek K, Rousar I. Current efficiency during anodic dissolution of iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23: 1 317.
- [10] Bouzek K, Rousar I. Influence of anode material on current yields during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution Part I: current efficiency during anodic dissolution of grey cast iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions[J]. *J. Appl. Electrochem.*, 1996, 26:919.
- [11] Schreyer J M, Thompson G V, Ockerman L T. Oxidation of chromium() with potassium ferrate(VI) [J]. *An. Chem.*, 1950, 22:1 426.
- [12] Gao X F, Li S H. The analysis of total iron of $K_2Cr_2O_7$ titration using Zn powders as reducer[J]. *Metallurgical Analysis*, 2000, 20:48.
- [13] 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.
- [14] Lapique F, Valentin G. Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate[J]. *Electrochem. Commun.*, 2002, 4: 764.
- [15] Wronska M. Kinetics of decomposition of aqueous solutions of ferrate(VI) ions[J]. *Inorg. Chem.*, 1959, 7: 137.