

高铁酸钡的电化学合成研究

曹长年, 任彦蓉

(青海大学化工学院, 青海 西宁 810016)

摘要:以 $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为正极材料, GP 镍氢和镍铬二次商业电池的阴极材料为负极, 13.5mol KOH 溶液为电解液, 在隔膜电解池中电化学合成高铁酸钡。理想合成温度为 20°C , 电流密度约为 0.18 mA/cm^2 ; 高铁酸钡产率为 52.1% 。充电电压为 $1.45\sim 1.58\text{V}$ 。电化学合成时间约为 50 h 。

关键词:高铁酸钡; 电化学合成; 氢氧化钾; 产率

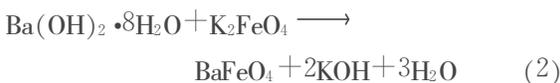
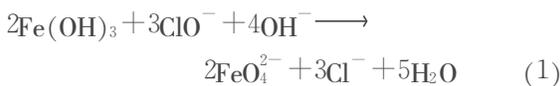
中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2004)04-0049-04

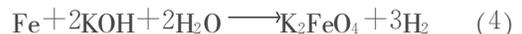
高铁酸盐由于其强氧化性受到了学者的关注。以高铁酸钡为电池正极材料而研制的碱性电池取得了一定进展; 除此之外高铁酸盐用于除去城市生活用水中的微量有害有机物质如亚硝胺、石碳酸、以及无机离子如氰化物^[1~6]。由于高铁酸盐对环境友好, 而且铁元素储量丰富、易得, 所以高铁酸盐的应用有广阔的前景。

早在 1951 年, G.W.Thompson 等^[7]成功地利用化学方法合成了纯度为 $97\% \sim 99\%$ 的 K_2FeO_4 。该方法是将氢氧化铁在碱性介质中用次氯酸盐氧化成 6 价铁化合物。以高铁酸钾为原料经化学反应生成其它高铁酸盐^[14]。



自上世纪 90 年代以来, 有关超铁酸盐的电化学合成已有许多报道^[8, 6, 9-13]。大多以金属铁或三氧化二铁为起始原料, 采用惰性电极和商业锌锰电池隔膜, 在碱性溶液中电解生成 6 价铁化合物。再利用化学转化获取高铁酸钡、

高铁酸钙、高铁酸锶等^[2, 14]。



作者进行过电解过程高铁酸钠的电化学合成研究, 其电流效率可以达到 71.4% ^[15, 16]。

以三氧化二铁和氢氧化钡为电化学合成正极材料, 镍氢和镍铬二次电池的阴极材料为负极(NafionTM350 阳离子膜)进行了高铁酸钡的电化学合成研究。

1 实验部分

1.1 试验装置

正极材料置于含有 6 mm 深, 直径为 30 mm 圆形槽的不锈钢容器中, 将 NafionTM350 阳离子膜平整放置在正极粉末材料上, 加由聚四氟乙烯材料制成的绝缘环, 加 13.5 mol KOH 电解液后, 将取自镍氢和镍铬(GP 商业电池)二次电池的阴极材料剪成略小于 30 mm 的园片置于隔膜之上为负极, 加金属片和金属圆柱体使正负极

收稿日期: 2004-05-08

作者简介: 曹长年(1960-), 男, 天津人, 青海大学化工学院副教授。

材料良好接触,由 Hi Tekporttostat DT2101 恒电流充电。

1.2 $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备

将 5g BaCO_3 和 2.0232g Fe_2O_3 均匀混合并仔细研磨,二者的摩尔比为 2:1,加少许 13.5mol KOH 溶液,在 100 kg 压力下将混合材料压成环,并将该环在 900℃ 下加热 24 h。待该环状材料在手套箱内冷却后,将其粉碎、研磨、过筛(390 目)。

1.3 高铁酸钡的电化学合成

合成具有 100 mAh 容量的 BaFeO_4 的阳极材料组成为:0.2976 g $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 25% 石墨; 0.132 g KOH; 2% NaCl。将阳极材料均匀置于阳极槽内,平铺一层隔膜为 Nafion™350 阳离子膜,1 000 kg 压力下静压 5 s 后,再放一层 Nafion™350 阳离子膜并加聚四氟乙烯绝缘环。按每克阳极材料加 0.5 g 13.5 mol KOH 的比例加入电解液后,密封阳极槽,并静置过夜,使电解液充分浸湿阳极材料,以保证良好的导电性能。取镍氢和镍铬(GP 商业电池)二次电池的阴极材料剪成略小于 30 mm 的园片置于隔膜之上为负极,在一定的电流密度、温度下充电若干时间后停止充电。取 0.1~0.2 g 阳极材料进行化学分析,确定高铁酸钡的生产量及其产率。该过程的阳极反应为:

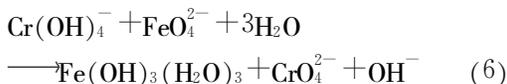


1.4 高铁酸钡的产率分析

取 0.1~0.2 g 电化学合成后的阳极材料,将其加入含有 20 ml 饱和氢氧化钠溶液和 3 ml $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16.66 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 100 ml 去离子水中)的混合溶液中,搅拌 30 min,按 Chromate Method 方法进行化学分析。

该方法是将 CrCl_3 溶解在 18 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中,加入的铁酸盐样品可将 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} ,然后,以 Sodium diphenylamine sulfonate 为指示剂,用 0.085 mol·L⁻¹的 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 标准溶液进行滴定,再将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} 。滴定终点溶液颜色由紫色变绿色。



高铁酸钡的产率为

$$E\% = \frac{0.085 \times V_s \cdot 257.2 \cdot M}{m \times 30 \times 0.32} \quad (7)$$

其中: V_s 为标准液消耗量,0.085 为标准液浓度,257.2 为 BaFeO_4 的摩尔质量; M 为合成后阳极材料总质量; m 为所取阳极样品质量。

2 结果与讨论

2.1 电化学合成时间

20℃ 下,在直径为 30 mm 的阳极槽内,合成具有 100 mAh 容量的 BaFeO_4 ,其阳极材料组成为:0.2976 g $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 25% 石墨; 0.132 g KOH; 2% NaCl。5 mA 恒电流充电,不同时间下分析高铁酸钡的产率,发现在以上合成条件下合适的合成时间为 50h,此时高铁酸钡的产率为 41.4%。

2.2 最佳电流密度

在以上试验条件下,观察不同电流密度下进行电化学合成 50 h,其高铁酸钡的产率变化情况。试验选用的正极材料理论上可以合成具有 100 mAh 容量的 BaFeO_4 。图 2 给出了充电电流强度对高铁酸钡产率的影响情况。当充电电流强度为 5 mA 时,高铁酸钡的产率最高,为 42.6%。估计在较大的电化学合成推动力下,反应速度快,生成的高铁酸钡质量在相对短的时间内达到峰值。由于电化学合成的高铁酸钡活性较高,会发生分解,这就使合成过程影响情况变得有些复杂。

2.3 电极板面积的影响

在与上述电化学试验相同的条件下,使用不同直径的阳极槽,在 20℃、电流密度为 $5/\pi \cdot 3^2$ (mA/cm²) 下恒电流充电 50 h 后,分析高铁酸钡的产率如图 3 所示。

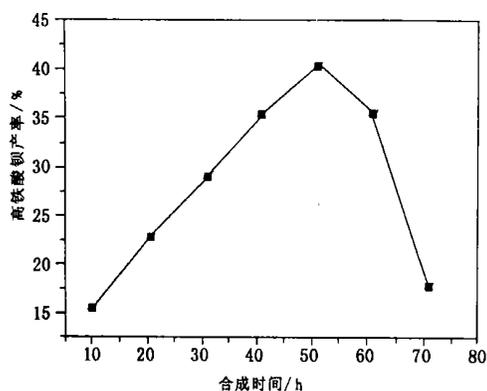


图1 不同合成时间下高铁酸钡的产率

Fig.1 Yield efficiency of barrium ferrate with synthesis time

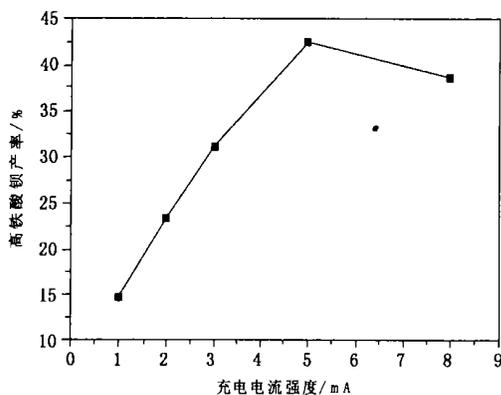


图2 电流密度对高铁酸钡产率的影响

Fig.2 Influence of current density on the yield efficiency of barrium ferrate

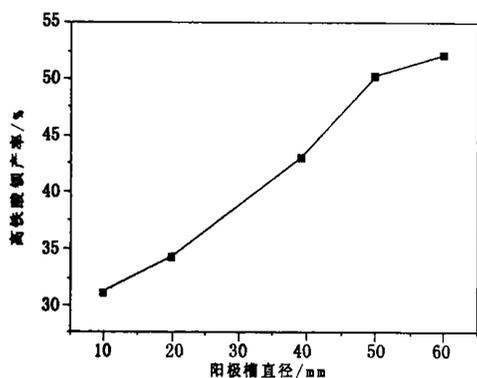


图3 阳极电极面积对合成产率的影响

Fig.3 Influence of the anode compartment area on the yield efficiency

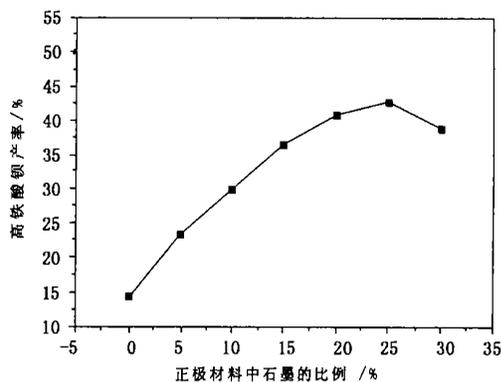


图4 石墨对高铁酸钡合成过程的影响

Fig.4 Effect of graphite on the barrium ferrate synthesis process

可以看出,阳极电极面积对高铁酸钡合成产率有明显的影响。随着阳极面积增加,高铁酸钡产率也随之增大。阳极电极槽直径为10 mm时,产率为31%;当直径增加为60 mm时,产率为52.1%。笔者认为,相同质量的正极材料放置于不同直径的阳极槽内后,具有不同的厚度。在大直径电极槽内,可以将正极材料均匀地铺成较薄的一层,此时导电效果较好,因而高铁酸钡产率较高。

2.4 石墨的影响

正极材料中加入石墨可以改善其导电性能,提高电化学合成效率。20℃下,在直径为30 mm的阳极槽内,加入阳极材料0.2976 g $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 0.132 g KOH; 2% NaCl。在不同石墨比例下,以5 mA 恒电流

充电50 h后分析高铁酸钡的产率。图4给出了不同量石墨存在时,高铁酸钡的产率变化情况。石墨加入后,由于改善了正极材料的导电性能,合成效率不断增加。25%的石墨加入正极材料后,获得比较满意的合成效果。

2.5 温度的影响

与2.4所述的相同试验条件下,分别于0℃、20℃和30℃时,进行电化学合成试验。合成50 h后,在以上温度下,高铁酸钡的产率分别为13.8%、42.6%和32.9%,适宜的电化学温度为20℃。通过计算发现,本试验所发生的电化反应是一个吸热反应,低温下反应速度慢,升高温度有利于提高高铁酸钡的产率。但是所生成的高铁酸钡有较高的活性,升高温度将加速其分解。室温下可以得到相对满意的合成效

率。

通过试验可以看出, 电化学合成高铁酸钡的合适条件为: 合成温度为 20°C ; 合成时间为 50 h; 最佳电流密度为 0.18 mA/cm^2 ; 正极材料中的石墨量为 25%; 正极槽直径大一些有利于提高合成效率。电解液为 13.5 mol KOH , 其用量为每克阳极材料加 0.5 g 氢氧化钾溶液。上述条件下, 高铁酸钡的产率可达 52.1%。高铁酸钡电化学合成反应的机理、影响反应速率的因素需要进一步的研究。

参考文献:

- [1] Licht Stuart, Wang Baohui, Ghosh Susanta. Energetic iron (VI) chemistry: The super-iron battery [J]. Science, 1999, (285): 1039—1042.
- [2] Negoiu, D., Schiopescu, Alexandra. Thermal analysis of ferrate (VI) ion salt with nickel (II) and cobalt (II) complex amines [J]. Rev. Roum. Chim. 1974, 19(11): 1717—1725.
- [3] Licht Stuart, Wang Baohui. Nonaqueous phase Fe (VI) electrochemical storage and discharge of super-iron/lithium primary batteries [J]. Electrochemical and Solid-state Letter, 2000, 3(5): 209—212.
- [4] Licht Stuart, Wang Baohui, Xu Gang. Solid phase modifiers of the Fe (VI) cathode; effects on the super-iron battery [J]. Electrochemistry Communications, 1999, (1): 527—531.
- [5] Neveux, Nathalie, Kanari, N'due, Gerardin, Rene, Evrard-Omer. Synthesis of stabilized potassium ferrate, REWAS '99—Global Symp. Recycl., Waste Treat [J]. Clean Technol. Proc, 1999, (3): 2417—2427.
- [6] Bouzek Karel, Schmidt Martin J., Wragg, Anthony A. Influence of anode material composition on the stability of electrochemically-prepared ferrate (VI) solutions [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1999, 74(12): 1188—1194.
- [7] Thompson G. W., Oeckerman L. T., and Shreyer J. M. The preparation of potassium ferrate [J]. J. Am. Chem. Soc., 1951, (73): 1379.
- [8] Denvir A., Pletcher D. Electrochemical generation of ferrate [J]. J. of Applied Electrochemistry 1996, (26): 815—822.
- [9] Ouzek Karei and Rousar I. The study of electrochemical preparation of ferrate (VI) using alternating current superimposed on the direct current. Frequency dependence of current yields [J]. Electrochem. Acta, 1993, 13(38): 1717—1720.
- [10] Paul Deininger, J. Process for making potassium ferrate [Fe (VI)] by the electrochemical formation of sodium ferrate [P]. US Patent, 4 435 256, 1984—05—06.
- [11] Karel Bouzek, Martin J. Schmidt, Anthony A. Wragg, Influence of electrolyte composition on current yield during ferrate (VI) production by anodic iron dissolution [J]. Electrochemistry Communications, 1999, (1): 370—374.
- [12] Karel Bouzek, Martin J. Schmidt and Anthony A. Wragg. Influence of anode material composition on the stability of electrochemically-prepared ferrate (VI) solutions [J]. J. Chem. Technology Biotechnol., 1999, (74): 1188—1194.
- [13] Venkatadri A. S., Bauer H. H and Wangner W. F. Potentiostatic anodic Synthesis of ferrate (VI) [J]. Lithium-bismuth Alloy Electrodes, 1974, 121 (2): 249—250.
- [14] Auderte R. J. and Quail J. W. Potassium, Rubidium, Cesium and Barium Ferrate (VI). Preparations [J]. Infrared Spectra, and Magnetic Susceptibilities, Inorganic Chemistry, 1972, 11 (8): 112—116.
- [15] 杨海福, 陈建军, 任彦蓉. 高铁酸钠的电化学合成研究 [J]. 青海大学学报, 2003, (4): 28—31.

The Study on Electrochemical Synthesis of Barium Ferrate

CAO Chang-nian, REN Yan-rong

(College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining, 810016 China)

Abstract: The electrochemical synthesis of barium ferrate was carried out in membrane cell with $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ as anode and materials from GP commercial rechargeable batteries as cathode, in electrolysis of 13.5M KOH solution. The optimum temperature of synthesis is about 20°C . Current density is about 0.18 mA/cm^2 . The yield efficiency of barium ferrate is 52.1%. Charging voltage varied between 1.45 and 1.58V. Electrochemical synthesis time is about 50 hours.

Key words: Barium ferrate; Electrochemical synthesis; Potassium hydroxide; Yield efficiency