

$\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的电合成及其晶体结构

何伟春^{1,2} 胡秀荣³ 沈报春¹ 唐 征¹ 王建明^{*,1} 张鉴清^{1,4}

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450007)

(³ 浙江大学分析测试中心, 杭州 310028)

(⁴ 中国金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要: 本文采用间接法电合成出较高纯度的复盐 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体, 用粉末 XRD 结构分析法对其晶体结构作了详细研究。用 EDX 和 AAS 确认了其化学式。结构分析表明, $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体属三方晶系, 具有六方晶胞, 空间群为 $P\bar{3}m1$ (No.164), $Z=1$, 晶胞中有 6 个 O 位于 6(*i*)位, O, Fe 和 K 各自有 2 个位于 2(*d*)位, 1 个 K 和 Na 分别位于 1(*b*)位和 1(*a*)位, 晶胞参数 $a=0.583\,3(1)\text{ nm}$, $c=0.755\,9(1)\text{ nm}$, $D=2.824\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。同时晶胞中各原子间化学键键长得到确定。

关键词: $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$; XRD 结构分析; 电合成

中图分类号: O641.8+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0655-04

Electrosynthesis and Crystal Structure of $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$

HE Wei-Chun^{1,2} HU Xiu-Rong³ SHEN Bao-Chun¹ TANG Zheng¹

WANG Jian-Ming^{*,1} ZHANG Jian-Qing^{1,4}

(¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²College of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007)

(³Center Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

(⁴Chinese State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110015)

Abstract: It is reported in this paper for the indirect electrosynthesis of a mixed ferrate(VI) crystal, $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$, with a comparatively high purity and its crystal structure is investigated in detail by powders XRD structure analysis. Its chemical formula is ascertained by EDX and AAS. The structure analysis showed that the crystal of $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ is of hexagonal unit cell, space group $P\bar{3}m1$ (164), $Z=1$, 6 atoms of O are located at 6 (*i*) Wyckoff Sites, 2 atoms of O, Fe and K at 2 (*d*), respectively, 1 atom of K and Na at 1 (*b*) and 1 (*a*), respectively. Cell parameters $a=0.583\,3(1)\text{ nm}$, $c=0.755\,9(1)\text{ nm}$, $D=2.824\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. And all inter-atomic distances of $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ are obtained.

Key words: $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$; XRD structure analysis; electrosynthesis

0 引 言

作为一种对环境友好和效率高的强氧化剂, 高铁酸盐可以应用在有机合成和水处理等领域^[1,2]。由

于其具有极强的氧化性、多电子转移和固有的高能量等性质, 高铁酸盐可用作超铁电池的阴极材料^[3-9]。此外 K_2FeO_4 还可以用来氧化修饰天然石墨用作锂离子电池电极材料^[10]。

收稿日期: 2006-12-11。收修改稿日期: 2007-02-26。

国家自然科学基金(No.50172041)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wjm@cmsce.zju.edu.cn

第一作者: 何伟春, 男, 40 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 电化学和无机材料。

高铁酸盐的合成既可以采用化学法^[3-8,11]也可以采用电化学法^[12-17]。与前者一样,后者既可以先合成出液态产品^[12-15]进而再转化为固态产品,又可以直接合成出固态的高铁酸盐^[16,17]。高铁酸盐有两大类,一类是单一阳离子型,另一类是混合阳离子型。前者的物理化学性质及晶体结构已经被研究的较多^[3-9],而后者被研究的较少。与为数众多的单阳离子高铁酸盐相比,现在已知的混合阳离子高铁酸盐数量较少,仅有 $\text{K}_2\text{Sr}(\text{FeO})_2$ 的晶体结构和物理化学性质被详细研究过^[7],而且它们皆为化学方法所制备。本文报告了采用间接电合成方法制备较高纯度的 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体样品,并用 SEM,EDX,AAS 和 XRD 结构分析等技术对其晶体结构首次进行了详细研究,所给出的晶体结构数据在 JCPDS 中尚未报道。

1 实验方法

1.1 样品的制备

采用和文献^[17]一样的电解装置,以铁丝网(组成:0.08% C, 0.05% Si, 0.35% Mn, 0.045% P, 0.05% S,余量为 Fe)为牺牲阳极,电流密度 $4.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,在 $18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 电解液中分两步分别用 4~5 h 电解(中间滤去低价铁沉淀),得到 $0.63\sim 0.66 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2FeO_4 阳极液,平均电流效率 46%。而后冷却该溶液至 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 并经 5# 砂芯漏斗过滤。往溶液中添加适量的 $14.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液并使其 K^+ 含量维持在 $0.1\sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,经过 60 min 结晶沉淀后过滤所得到的固体样品。随后将该样品用环己烷脱水,用异丙醇、乙醇联合脱碱,并置于真空室中先室温干燥 1 h,再在 80°C 真空干燥 1 h。纯化后的样品为紫黑色固体粉末,用亚铬酸盐分析法分析确定为 95.0%~97.7% 纯度的 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 。样品经过 EDX(X-射线能量色散光谱)分析其杂质主要有 $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2MnO_4 和 Na_2CO_3 。

1.2 X 射线结构分析

X 射线结构分析所使用的数据,是在 Rigaku D/Max 2550 多晶衍射仪上用阶梯扫描方式采集的。条件:Cu $K\alpha$ 辐射 $\lambda=0.154\,056 \text{ nm}$,功率 $40 \text{ kV}\times 300 \text{ mA}$,衍射线束经石墨单色器除去 $K\beta$ 辐射,扫描范围(2θ)为 $10^\circ\sim 130^\circ$,阶宽(2θ)为 0.02° ,每步计数时间为 1.0 s 。

为了确定新相的化学式和晶体结构,首先采用 Rietveld 分析法,把已知相的衍射线从衍射图中区分出来,之后用 Dicvol91 指标化程序^[18]对留下来的

衍射线进行指标化,接着确定晶系和空间群。然后参照 $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ 的晶体结构模型(ICSD 74557)和上述指标化的结果,建立 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的晶体结构模型,进行 Rietveld 结构修正。Rietveld 结构分析使用 Jade 6.0 软件(Jade 6.0 software, MDI, USA)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的电合成

$\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的整个合成过程可分为电合成与结晶沉淀两步。

首先在浓的 NaOH 溶液中选择合适的电流密度以高效率地电合成出高浓度的 Na_2FeO_4 溶液。电解时使用较浓的 NaOH 溶液做阳极液,可以提供较多反应所需要的 OH^- ;采用适宜的电流密度和温度可以维持较高的电流效率,从而有利于得到高浓度的 Na_2FeO_4 溶液。在电解过程中,会有较多的低价铁化合物生成,而它们的存在会影响高铁酸盐的稳定性,从而使高铁酸盐的表现电流效率偏低。实验中采用两步电合成法,即在电合成中间环节过滤除去低价铁化合物及其影响,可使累计的高铁酸盐浓度及其电流效率明显提高。

其次在结晶沉淀 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 时,往 Na_2FeO_4 -NaOH 溶液中添加 $14.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液以得到目标产物。所添加的量要合适,若溶液中 K^+ 含量较多则沉淀出的晶体为 K_2FeO_4 而非 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$,若 K^+ 含量过低则得不到目标产物。因此应当控制所添加的 K^+ 含量在合适的范围中。为防止高铁酸盐的分解,结晶温度应尽可能低,否则得不到较高纯度的产品。 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的稳定性稍逊于 K_2FeO_4 ,因此在纯化和干燥时需要特别小心,以防止高铁酸盐的分解。所得到的样品经过 EDX 和 AAS(原子吸收光谱)分析,确定样品中 Fe,K,Na 元素的物质的量含量比例分别为 2.0:3.0:(1~1.2)以及 2.1:3.0:(0.9~1),表明该样品组成符合化学式 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 。

2.2 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的晶形和晶体结构

图 1 展示的是 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的扫描电镜(SEM, FEI SIRION-100 型显微镜)照片。与 K_2FeO_4 的晶体形貌^[17]不同, $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 样品显示出具有六方外形的颗粒状,这与下面 XRD 结构分析的结果相一致。

图 2 表示元素组成为 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 样品的 XRD Rietveld 分析图。结果表明,与具有正交晶系、空间群为 $Pnma$ 的 K_2FeO_4 晶体不同, $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体具有六方晶胞,属于三方晶系,与 $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ ^[19]晶形相

同。其结晶学数据如表 1 所示。Rietveld 分析的指标如下: $R_{\text{wp}}=11.3\%$, $S=2.06$ 。由图 2 可知, 计算图(最上图)与实验图(中上图)在全图范围内吻合得很好, 表明物相鉴定和结构修正是成功的。

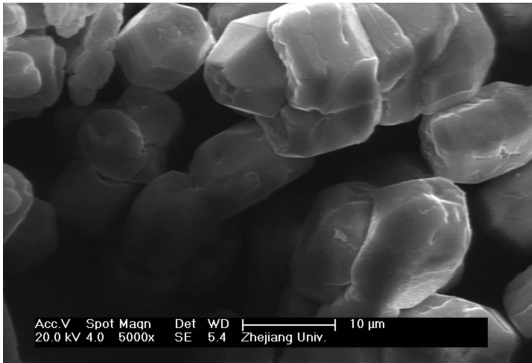
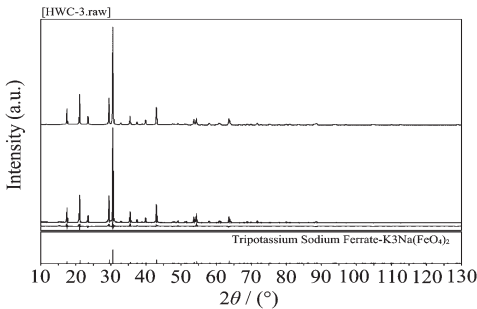


图 1 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体的 SEM 照片
Fig.1 SEM photo of $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$



The upper curve: the calculated pattern; the upper middle curve: the observed pattern; the lower middle curve: the differences between the calculated and the observed patterns; the lower curve: diffraction line pattern

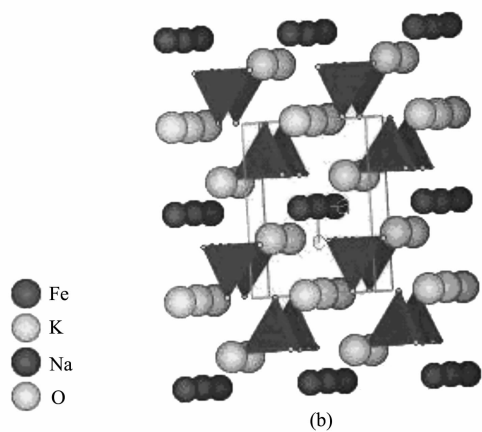
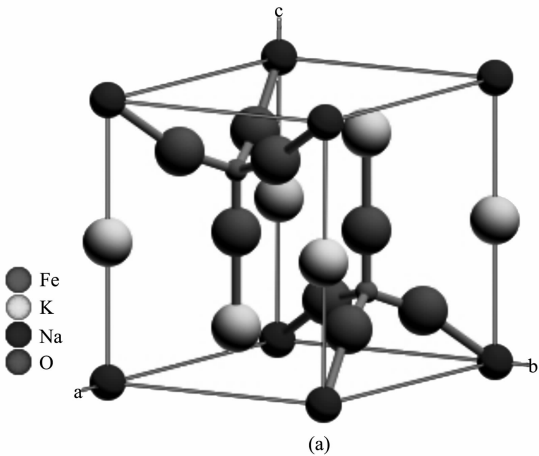
图 2 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体粉末的 Rietveld 分析图
Fig.2 Rietveld analysis profile of $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ crystal powders

表 1 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的结晶学数据

Table 1 Crystallographic data for $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$	
Items	Data
Space group	$P\bar{3}m1(\text{No.164})$
Cell parameter / nm	$a=0.5833(1)$, $c=0.7559(1)$
Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.824
Unit Cell Volume / nm^3	0.2228
Molecular number (Z)	1

图 3 给出了 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的晶体结构图和 FeO_4 四面体堆积图。表 2 给出了 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体的键长数据。表 3 为 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体结构数据, 分别给出了晶胞中原子的 Wyckoff 位、分数坐标、各向同性热位移值和占有数。分析表 1~表 3 数据可以解析 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体的结构特征。在图 3(a)所示的六方

晶胞中, 有 2 个在 c 轴方向稍稍畸变拉长的正三棱锥形的 FeO_4 四面体, 其中的 O 原子有 2 种: 与 2×3 个等性的 $\text{Fe-O}(2)$ 共价键(键长 0.162 0 nm)相联系的 $\text{O}(2)$ 和 2×1 个畸变拉长的 $\text{Fe-O}(1)$ 共价键(键长 0.165 0 nm)相连接的 $\text{O}(1)$; 晶胞中的 K 原子也分为 2 种: 与正三棱锥顶角 $\text{O}(1)$ 相连接的 2 个等性 $\text{K}(1)-\text{O}(1)$ 离子键(键长 0.2573 nm)相联系的 $\text{K}(1)$ 和另 1 个分布于 c 轴方向边棱上的 $\text{K}(2)$ 原子(其 $\text{K}(2)-\text{O}(2)$ 离子键键长 0.296 1 nm), $\text{K}(1)$ 和 $\text{K}(2)$ 原子周围分别有 3 个和 6 个 FeO_4 四面体与其配位; 此外还有 1 个 Na 原子分布于晶胞的顶点处(其 $\text{Na}-\text{O}(1)$ 离子键键长 0.237 0 nm), 其周围有 6 个 FeO_4 四面体与其配位。图 3(b)为 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体的 FeO_4 四面体堆积图, 其中的红色四面体表示 FeO_4 四面体, Fe 和 O 原子分别位于该四面体的中心和顶点位置上。以上分析表明, $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的晶体结构完全不同于 K_2FeO_4 。



(a) Crystal structure of $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$;
(b) FeO_4 tetrahedral packing structure of $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$
图 3 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的晶体结构图和 FeO_4 四面体堆积图
Fig.3 Crystal structure and FeO_4 tetrahedral packing structure of $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$

表 2 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的键长数据Table 2 Inter-atomic distance for $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$

Bond	Inter-atomic distance / nm
Fe-O(1)	0.1650(1)
Fe-O(2)	0.1620(1)
K(2)-O(2)	0.2961(1)
K(1)-O(1)	0.2573(1)
Na-O(2)	0.2370(1)

表 3 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 的晶体结构数据Table 3 Crystal structure data for $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$

Atom	Wyckoff Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> / (10^{-2} nm^2)	<i>n</i>
O(2)	6i	0.183 8(2)	0.367 6(2)	0.194 8(4)	3.2(1)	1
O(1)	2d	1/3	2/3	0.490 9(5)	1.4(3)	1
Fe	2d	1/3	2/3	0.272 6(3)	1.4(1)	1
K(1)	2d	1/3	2/3	0.831 2(3)	0.63(5)	1
K(2)	1b	0	0	1/2	3.6(3)	1
Na	1a	0	0	0	2.9(4)	1

3 结 论

(1) 采用两步电合成法和控制添加 K^+ 含量的方法制备出较纯净的 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体。

(2) $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体是一种新型的高铁酸盐复盐,属于三方晶系,具有六方晶胞,空间群为 $P\bar{3}m1$ (No.164)。不同于具有正交晶系和空间群为 $Pnma$ 的 K_2FeO_4 晶体。

(3) 在 $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ 晶体中分别存在两种键长的 Fe-O 共价键和 K-O 离子键。

致谢: 本文作者真挚感谢中国金属防腐与保护国家重点实验室的资助。

参考文献:

- [1] Delaude L, Laszlo P. *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*:6360~6370
- [2] Jiang J Q, Lloyd B. *Water Res.*, **2002**, *36*:1397~1408
- [3] Licht S, Wang B H, Ghosh S. *Science*, **1999**, *285*:1039~1042
- [4] Licht S, Naschitz V, Rozen D, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, *151*(8):A1147~A1151
- [5] Licht S, Yang L, Wang B H. *Electrochem. Comm.*, **2005**, *7*:931~936
- [6] Licht S, De Alwis C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*:12394~12403
- [7] Yang W H, Wang J M, Pan T, et al. *Electrochem. Comm.*, **2002**, *4*:710~715
- [8] YANG Wei-Hua(杨卫华), WANG Jian-Ming(王建明), PAN Tao(潘滔), et al. *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese J. Chem. Phys.)*, **2005**, *18*(2):105~112
- [9] WANG Hong-Li(王宏丽), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), HAO Yan-Jing(郝艳静), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, *22*(6):1108~1112
- [10] Mao W Q, Wang J M, Xu Z H, et al. *Electrochem. Comm.*, **2006**, *8*:1326~1330
- [11] JIA Han-Dong(贾汉东), BAO Gai-Ling(鲍改玲), YU Wei-Wei(于伟伟). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, *22*(1):124~128
- [12] He W C, Wang J M, Yang C C. *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*:1967~1973
- [13] Shao H B, Wang J M, He W C, et al. *Electrochem. Comm.*, **2005**, *7*:1429~1433
- [14] ZHANG Cun-Zhong(张存忠), LIU Zhen(刘震), LIN Li-Jun(林丽君), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **2005**, *5*(5):927~930
- [15] XU Cai-Xia(许彩霞), CHEN Ri-Yao(陈日耀), ZHENG Xi(郑曦), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2006**, *64*(8):784~788
- [16] Lapique F, Valentin G. *Electrochem. Comm.*, **2002**, *4*:764~766
- [17] He W C, Wang J M, Shao H B, et al., *Electrochem. Comm.*, **2005**, *7*:607~611
- [18] Boulit A, Louer D. *J. Appl. Crystallogr.*, **1991**, *24*:987~993
- [19] Fabry J, Breczewski T, Madariaga G. *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **1994**, *50*:13~19