

2013-10-28

Electrochemically Switched Separation of Yttrium Ion Using Electroactive Nickel Hexacyanoferrate Thin Films in Rare Earth Metal Solution

Hao ZHANG

Xiao-gang HAO

Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
xghao@tyut.edu.cn

Zhong-de WANG

Zhong-lin ZHANG

Xu-li MA

Yi-bing LI

Shi-bin LIU

Recommended Citation

Hao ZHANG, Xiao-gang HAO, Zhong-de WANG, Zhong-lin ZHANG, Xu-li MA, Yi-bing LI, Shi-bin LIU.
Electrochemically Switched Separation of Yttrium Ion Using Electroactive Nickel Hexacyanoferrate Thin
Films in Rare Earth Metal Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(5): 482-487.

DOI: 10.61558/2993-074X.2140

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss5/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

电活性铁氰化镍膜电极对稀土钇的电控离子分离

张 浩, 郝晓刚*, 王忠德, 张忠林, 马旭莉, 李一兵, 刘世斌

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 通过电沉积方法分别在镀铂石英晶片和铂基底上制备了电活性铁氰化镍膜, 并考察了膜电极在含钇离子溶液中的电控离子交换性能. 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸钇溶液中, 使用循环伏安法及石英晶体微天平技术测试考察了铁氰化镍膜对钇离子的置入释放性能及对应的质量变化, 同时比较了铁氰化镍膜电极在 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的电化学性能. 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ 混合溶液中, 通过循环伏安法分析了薄膜对 $\text{Y}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ 离子的选择性. 用扫描电子显微镜观察了铁氰化镍膜的表面形貌, 并通过 X 射线光电子能谱仪测定了膜在氧化和还原状态下的元素组成. 结果表明, 铁氰化镍膜在含 Y^{3+} 溶液中具有良好的离子交换行为, 其中氧化过程薄膜质量减少, 对应着钇离子的释放; 还原过程薄膜质量增加, 对应钇离子的置入; 在 0.0 V 或 0.9 V 调控膜电极的氧化还原状态实现对钇离子的有效分离.

关键词: 铁氰化镍薄膜; 电控离子交换; 钇分离; 稀土金属

中图分类号: TB34; X703.1

文献标识码: A

钇是一种稀土元素. 近年来, 钇及其合金已广泛应用于核工业、航天工业和电子工业中^[1-3]. 因此, 制备高纯钇是一个重要的研究课题. 目前提纯钇的工艺主要包括真空蒸馏、区熔法、电子束熔炼、离子交换和固相电解法等^[4]. 电化学控制离子交换 (Electrochemically Switched Ion Exchange, ESIX)^[5-6] 是一种新型的离子分离回收技术, 由于 ESIX 过程的主要推动力是电极电位, 离子分离基体无需化学再生, 避免了由化学再生剂产生的二次污染^[5,7], 因而备受国内外学者的关注^[8-12]. 铁氰化镍 (Nickel Hexacyanoferrate, NiHCF) 作为 ESIX 材料对碱金属离子进行选择分离已有大量报道^[7,13-17], 但用于稀土金属离子分离的研究却很少. NiHCF 的通道半径为 0.18 nm ^[18], 通常认为只适用于离子半径较小的碱金属离子分离. 鞠健等^[19] 的研究表明 NiHCF 膜电极在碱土金属溶液具有良好的电活性, 在电极电位推动力作用下水合离子半径较大的碱土金属离子可以脱水进入到膜内. 稀土金属离子的水合离子半径和价态尽管较大, 但其离子半径较小^[20], 将 NiHCF 膜电极置入三价稀土金属离子溶液中进行循环伏安扫描, 三价稀土金属离子同样也有可能

脱水进入到膜的单元结构以满足电荷平衡的要求, 从而达到分离的目的. 本文采用循环伏安法 (CV) 和电化学石英晶体微天平 (EQCM) 技术测试考察电活性 NiHCF 膜在 Y^{3+} 和 Sr^{2+} 溶液中的电化学性能, 并结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 NiHCF 膜在含 Y^{3+} 溶液中的电控离子分离性能进行研究, 探讨 ESIX 技术分离回收稀土离子的可行性.

1 实 验

1.1 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯或优级纯, 水为纯水 (Millipore $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). 石英晶体: 9MHzPt 电极 (AT 切型, 0.2 cm^2). 电化学测试采用通过 EC-Lab 软件控制的多通道 Princeton VMP3 电化学系统, QCM922-00 石英晶体微天平与恒电位仪联用, 三电极体系由铂网对电极、饱和甘汞电极 (SCE) 参比电极和铂片或镀铂石英晶片工作电极组成. 采用 LEO438VP 型扫描电镜 (SEM) 观察膜样品形貌, 采用 VGScientific ESCALab250i-XL 型光电子能谱仪 (XPS) 表征膜样品.

1.2 电极预处理

将铂片 ($1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$) 用 Al_2O_3 打磨成镜面, 其

收稿日期: 2012-12-25, 修订日期 2013-03-08 * 通讯作者, Tel: (86-351)6018554, E-mail: xghao@tyut.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21276173)、山西省自然科学基金项目 (No. 2012011020-5, No. 2012011006-1) 及山西省国际科技合作计划项目 (No. 2011081028) 资助

单面与电解液接触有效接触面积 0.5 cm^2 . 镀铂石英晶片经蘸有氢氧化钠 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液的棉签擦拭、蒸馏水冲洗、晾干. 实验前将铂电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中电化学清洗, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率在 $-275 \sim 1675 \text{ mV}$ 电位区间 50 周期循环处理表面, 其后纯水冲洗晾干待用.

1.3 薄膜制备和性能测试

将预处理基底工作电极置于新鲜配置的中性混合溶液 (含 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4$ 、 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$) 中电沉积, $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率 $0 \sim 850 \text{ mV}$ 电位区间经 20 周期循环扫描制得 NiHCF 薄膜, 使用 EQCM 同步检测膜沉积过程的频率响应. 制得薄膜后纯水冲洗干净、晾干备用.

将镀铂石英晶片基底上的 NiHCF 膜电极依次在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液及其混合溶液中进行循环伏安扫描 20 周期, 测定薄膜电极的电活性、离子交换性能及选择性, 扫描范围 $0 \sim 1000 \text{ mV}$.

将铂片基底 NiHCF 膜电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中 $0 \sim 900 \text{ mV}$ 电位范围循环 10 周期, 而后分别固定于 0 mV 或 900 mV 电位还原或氧化 15 min, 在控制电位下取出电极充分洗涤、晾干, 即通过 XPS 检测氧化和还原态膜的化学组成.

2 结果与讨论

2.1 电活性 NiHCF 膜的制备

图 1A 为镀铂石英晶片基底电活性 NiHCF 膜电沉积过程的 CV 曲线. 由图可知, 随着循环周期数增加, 其电流峰随之增加, 说明 NiHCF 膜厚度也

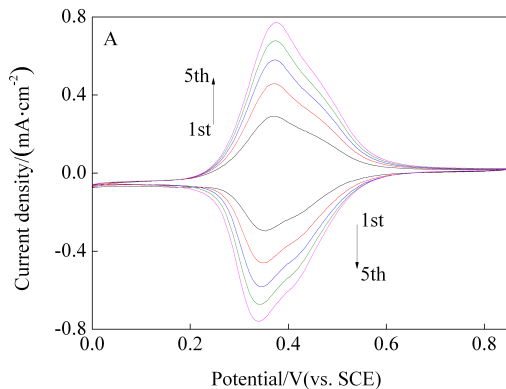


图 1 镀铂石英晶片基底 NiHCF 薄膜电沉积的 CV 曲线(A)和膜质量改变量-时间曲线(B)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the NiHCF thin film electrochemically deposited on platinum substrate (A) and the corresponding mass change plot (B)

增加. 图 1B 表示 EQCM 同步检测活性膜沉积过程质量随沉积时间的变化曲线. 如图所示, 随时间增加, 膜质量的改变量呈锯齿状上升, 表明膜生成过程中已发生膜的氧化和还原且伴随有离子的置入与释放. 循环次数增加, 膜也增厚, 因此在一定范围内改变电沉积次数可制得一定厚度的电活性 NiHCF 离子交换膜.

2.2 NiHCF 膜电极在钇离子溶液的电化学性能

镀铂石英晶片基底电沉积的 NiHCF 膜电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的 CV 曲线及相应 EQCM 监测膜质量改变量曲线如图 2 所示. 由图 2 可见, NiHCF 膜电极在钇离子溶液中的 CV 图有明显的氧化还原峰, 其阳极电流对应于 NiHCF 膜中活性中心 Fe(II) 的氧化, 为维持膜的电中性, 金属钇离

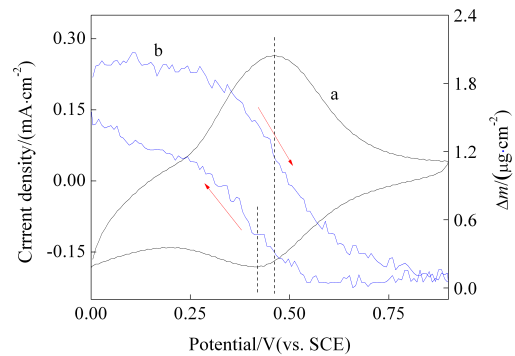
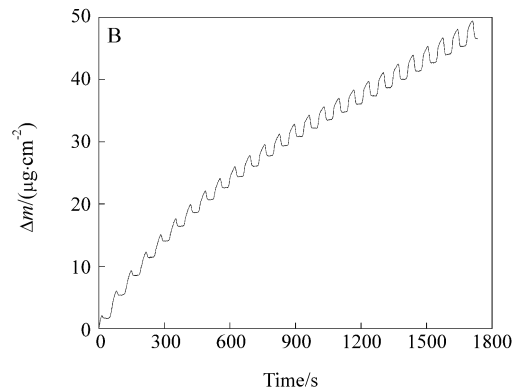


图 2 NiHCF 膜电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的循环伏安(a)和膜质量改变量(b)曲线

Fig. 2 Electrochemical characteristics of NiHCF film in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ solution: a. cyclic voltammogram; b. the corresponding mass change plot



子必被释放,同时薄膜质量减小;其阴极电流对应于膜中 Fe(III)的还原,金属钇离子置入以维持膜的电中性,相应的薄膜质量增大,该过程与碱土金属离子溶液中的电化学行为相似.因此,通过调节 NiHCF 膜电极的氧化还原状态可以方便地调控钇离子的置入和释放,从而实现 ESIX 过程.可由循环伏安图的峰面积估算相应膜电极的离子交换容量, NiHCF 膜电极对 Y^{3+} 的离子交换容量为 $3.88 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

镀铂石英晶片基底电沉积的 NiHCF 膜电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的循环伏安曲线及相应 EQCM 监测膜质量改变曲线如图 3 所示.由图可以看出, NiHCF 膜电极在二价碱土金属锶离子溶液中也有明显的氧化还原活性,但是峰电位明显负移.

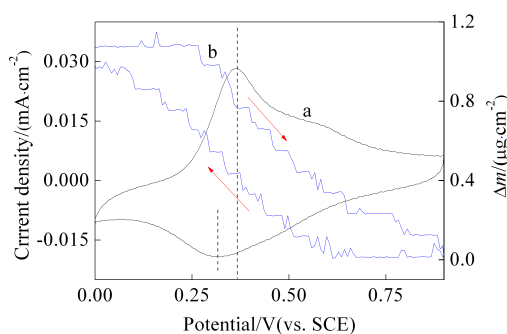


图 3 NiHCF 膜电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的循环伏安(a)和膜质量改变量(b)曲线

Fig. 3 Electrochemical characteristics of NiHCF film in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$ solution: a. cyclic voltammogram; b. the corresponding mass change plot

2.3 NiHCF 膜在 $\text{Sr}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ 混合溶液的电化学性能

在稀土金属离子溶液往往伴生其它离子^[21],电活性 NiHCF 膜对目标离子的选择性就成为混合溶液电控分离的关键因素. NiHCF 的氧化还原电位范围通常为 $0 \sim 1.0 \text{ V}(\text{vs. SCE})$, Y^{3+}/Y 的还原电极电势为 $-2.612 \text{ V}(\text{vs. SCE})$, Sr^{2+}/Sr 的还原电极电势为 $-3.132 \text{ V}(\text{vs. SCE})$,在 NiHCF 导电范围内 Y^{3+} 和 Sr^{2+} 都能以离子形态存在.

图 4 给出镀铂石英晶片基底 NiHCF 膜电极在 $\text{Sr}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ 混合液中的 CV 曲线.图中其高电位阳极峰对应钇离子的释放,阴极峰对应钇离子的置入;其低电位阳极峰对应锶离子的释放,阴极峰对应锶离子的置入.锶和钇在元素周期表中为相邻元素,原子质量非常接近,而钇离子的价态较高,故离子

交换过程相同质量变化下钇离子对应的电流响应要比锶离子更大,高、低电位区质量变化曲线斜率会有差异.由图 4 可知,该电极对 Y^{3+} 浓度的变化非常敏感. NiHCF 膜电极在 $\text{Sr}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ 混合液的 CV 曲线如图 5 所示.高电位处出现明显的峰电流,整个 CV 图呈现双峰如曲线 b,高电位处对应的峰正好与单独存在钇离子时的峰电位一致.而低电位处的峰也与单独存在锶离子时的峰电位一致.因此,可以控制电极电位来选择性分离混合溶液中的锶离子和钇离子.混合溶液的 CV 图中阳极峰电位随 Y^{3+} 离子浓度的增加而向正电位偏移,表明在还原

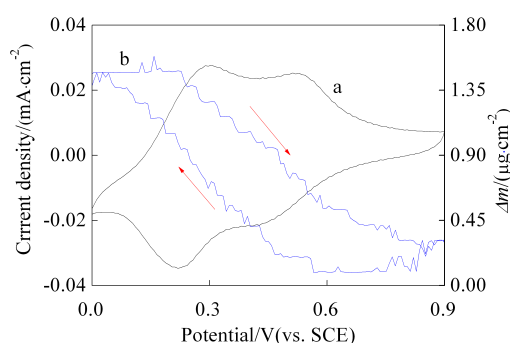


图 4 NiHCF 膜电极在 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液的循环伏安(a)和膜质量改变量(b)曲线

Fig. 4 Electrochemical characteristics of NiHCF film in solutions containing $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ and $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$: a. CV curve; b. the corresponding mass change plot

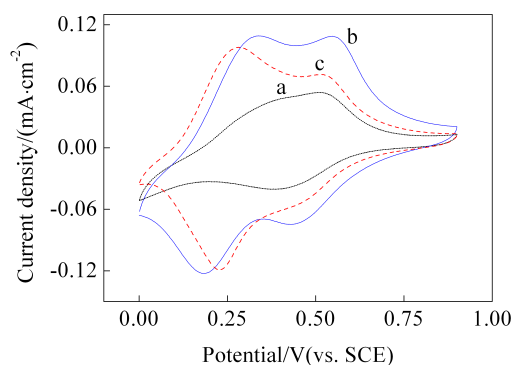


图 5 NiHCF 膜电极在 $\text{Sr}^{2+}/\text{Y}^{3+}$ 混合液的 CV 曲线 $\text{Sr}^{2+} + \text{Y}^{3+}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. $0+0.1$; b. $0.05+0.05$; c. $0.1+0$

Fig. 5 CV curves of NiHCF film on Pt substrate in solutions containing different Sr^{2+} and Y^{3+} concentrations (the total concentration of $([\text{Sr}^{2+}] + [\text{Y}^{3+}])$ is $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) $\text{Sr}^{2+} + \text{Y}^{3+}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a. $0+0.1$; b. $0.05+0.05$; c. $0.1+0$

过程中置入膜内的 Y^{3+} 由于具有较大的离子半径需要在较高的阳极电位下才能被释放, 在混合溶液中 NiHCF 膜电极对 Y^{3+} 显示出较高的选择性. 虽然阳离子的置入释放是由于 NiHCF 膜中 Fe(II)/Fe(III) 的转换以维持膜的电中性所致, 但是不同阳离子置入膜内的难易程度不同, 故膜中较难释放的阳离子在氧化过程中对应的峰会向高电位偏移.

钇离子溶液中的 CV 图有明显较宽的氧化电流峰, 且 Sr^{2+}/Y^{3+} 混合溶液中的 CV 图随着 Y^{3+} 浓度的增加, 氧化峰形变宽(见图 2 和图 3). 氧化峰形越宽, 离子置出越慢, 尽管 Y^{3+} 离子半径更大^[20], 但 Y^{3+} 离子则更容易脱水进入 NiHCF 晶格内部, 说明 NiHCF 对 Y^{3+} 的亲和性更强.

2.4 NiHCF 膜的 SEM 与 XPS 分析

图 6 示出铂片基体电沉积 NiHCF 膜表面的 SEM 照片. 由照片可见, Pt 基底电沉积的 NiHCF 薄膜呈纳米颗粒状, 粒径在 80 ~ 100 nm 之间, 薄膜的孔多结构更利于离子迁移.

图 7 是 NiHCF 膜电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Y(\text{NO}_3)_3$ 溶液中经周期循环扫描后分别控制于还原(a) 0.0 V 和氧化(b) 0.9 V 状态下测得膜的 Y^{3+} 谱图. 为了鉴别吸附(离子交换)或电控置入 Y^{3+} 离子, 将氧化态 NiHCF 膜浸泡于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Y(\text{NO}_3)_3$ 溶液(30 min)并测定 Y^{3+} 谱图(c). 由图可知, 还原状态下膜内 Y^{3+} 的含量非常明显, 而氧化状态下几乎检测不出 Y^{3+} 的存在, 表明通过调控 NiHCF 膜电极的电位可使膜在还原状态下置入 Y^{3+} , 而在氧化状态下可释放几乎所有 Y^{3+} . 此外, 浸泡在 $Y(\text{NO}_3)_3$ 溶液中的氧化态膜(未经伏安循环)也没有检测出 Y^{3+} 峰. 由此

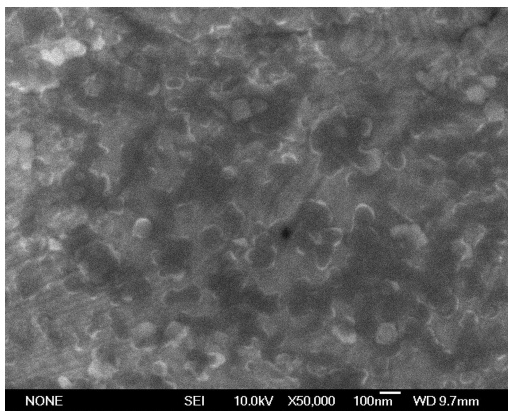


图 6 电沉积 NiHCF 膜的 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of electrochemically deposited NiHCF film

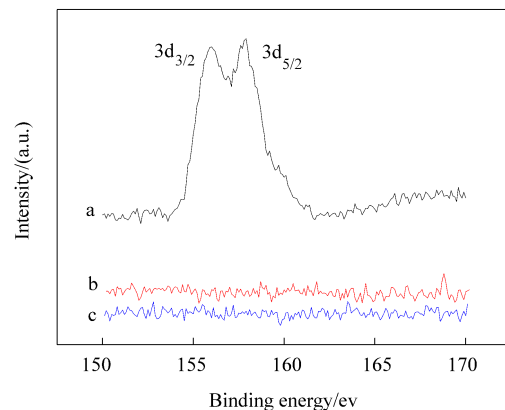


图 7 NiHCF 薄膜电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Y(\text{NO}_3)_3$ 溶液还原(a) 0.0 V、氧化(b) 0.9 V 和浸泡(c) Y^{3+} 的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of Y^{3+} for the NiHCF films in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Y(\text{NO}_3)_3$ solutions

a. reduced at 0.0 V; b. oxidized at 0.90 V for 15 min after 10 cycles; c. immersed in $Y(\text{NO}_3)_3$ solution

可知, NiHCF 膜只有通过调控电极电位才能够使稀土钇离子置入和释放, 不加电位调控或未经伏安循环的薄膜在 Y^{3+} 溶液中不具有离子交换能力, 因而可以通过调控电位对稀土离子进行选择分离.

3 结 论

在铂基底电沉积活性 NiHCF 离子交换膜, 该膜电极在含 Sr^{2+} 及 Y^{3+} 的溶液中均有良好的氧化还原活性. 在 0.0 V 或 0.9 V 可调控膜电极的还原氧化状态以置入和释放钇离子, 其氧化过程薄膜质量减小, 对应着钇离子的释放; 还原过程薄膜质量增加, 对应钇离子的置入. 在 Sr^{2+}/Y^{3+} 混合溶液中 NiHCF 膜电极对 Y^{3+} 显示出较高的选择性, 通过电控离子交换方法可以实现钇离子的分离与回收.

参考文献(References):

- [1] Pawłowski L. Strategic oxides for thermal spraying: Problems of availability and evolution of prices[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220: 14-19.
- [2] Liu G H(刘光华). Rare earth materials science[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2007: 1-13.
- [3] Yan C H, Jia J T, Liao C S, et al. Rare earth separation in China[J]. Tsinghua Science and Technology, 2006, 11(2): 241-247.
- [4] Jin H, Sun G Q. Mechanical properties, purifying

- technique and processing methods of metal yttrium [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24: 362-366.
- [5] Kavita M J, Daniel T S. Characterization of cathodically deposited nickel hexacyanoferrate for electrochemically switched ion exchange[J]. *Separation Science and Technology*, 2000, 35(15): 2375-2392.
- [6] Hao X G(郝晓刚), Zhang Z L(张忠林), Liu S L(刘世斌), et al. Preparation and application of electroactive nickel hexacyanoferrate ion exchange film : China, 200410012195.8[P]. 2006-07-05.
- [7] Hao X G(郝晓刚), Ma X L(马旭莉). Electrochemically controlled ion separation (ECIS) film: Processing, structure and performance[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2007, 38(suppl.): 2721-2726.
- [8] Rassat S D, Sukanto J H, Orth R J, et al. Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separations[J]. *Separation and purification technology*, 1999, 15(3): 207-222.
- [9] Hao X G, Guo J X, Liu S B, et al. Electrochemically switched ion exchange performances of capillary deposited nickel hexacyanoferrate thin films[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(3): 556-561.
- [10] Lin Y H, Cui X L, Bontha J. Electrically controlled anion exchange based on polypyrrole and carbon nanotubes nanocomposite for perchlorate removal[J]. *Environmental science & technology*, 2006, 40(12): 4004-4009.
- [11] Chen W, Xia X H. Highly stable nickel hexacyanoferrate nanotubes for electrically switched ion exchange[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(15): 2943-2948.
- [12] Mangold K-M, Weidlich C, Schuster J, et al. Ion exchange properties and selectivity of PSS in an electrochemically switchable PPy matrix[J]. *Journal of applied electrochemistry*, 2005, 35(12): 1293-1301.
- [13] de Tacconi N R, Rajeshwar K, Lezna R O. Metal hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization, and applications[J]. *Chemistry of materials*, 2003, 15(16): 3046-3062.
- [14] Hao X G, Schwartz D T. Tuning intercalation sites in nickel hexacyanoferrate using lattice nonstoichiometry[J]. *Chemistry of materials*, 2005, 17(23): 5831-5836.
- [15] Guo J X, Hao X G, Ma X L, et al. Electrochemical characterization of ion selectivity in electrodeposited nickel hexacyanoferrate thin films[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2008, 15(1): 79-83.
- [16] Reyes-Gomez J, Medina J A, Jeerage K M, et al. High capacity SiO₂-graphite composite electrodes with chemically incorporated metal MHCs for electrochemically switched alkaline cation exchange [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, 151(9): D87-D92.
- [17] Hao X G, Yu Q M, Jiang S Y, et al. Molecular dynamics simulation of ion selectivity traits of nickel hexacyanoferrate thin films[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(4): 897-902.
- [18] Schneemeyer L, Spengler S, Murphy D. Ion selectivity in nickel hexacyanoferrate films on electrode surfaces [J]. *Inorganic Chemistry*, 1985, 24(19): 3044-3046.
- [19] Ju J(鞠健), Hao X G(郝晓刚), Zhang Z L(张忠林), et al. Electrochemically controlled ion separation performances of electrodeposited nickel hexacyanoferrate thin films in alkaline earth metal solution[J]. *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*, 2008, 23(6): 1116-1120.
- [20] Teaching and research group of analytical chemistry, Chemistry Department of Hangzhou University(杭州大学化学系分析化学教研室). *Handbook of analytical chemistry (The first fascicle)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1979: 28-30.
- [21] Li M Y(李明愉), Chen J(陈靖), Wang J C(王建晨). Preparation of polyantimonic acid exchanger and its adsorption separation of strontium and yttrium[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry(核化学与放射化学)*, 2009, 31(4): 217-222.

Electrochemically Switched Separation of Yttrium Ion Using Electroactive Nickel Hexacyanoferrate Thin Films in Rare Earth Metal Solution

ZHANG Hao, HAO Xiao-gang*, WANG Zhong-de, ZHANG Zhong-lin, MA Xu-li,
LI Yi-bing, LIU Shi-bin

(*Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

Abstract: Electroactive nickel hexacyanoferrate (NiHCF) thin films were synthesized by cathodic deposition and investigated as electrochemically switched ion exchange (ESIX) materials for the separation of Y^{3+} from aqueous solutions. In $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Y(\text{NO}_3)_3$ solution, cyclic voltammetry (CV) combined with electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) technique was used to investigate the electroactivity, reversibility of the film electrodes and the mechanism of ion exchange. The electrochemical behavior of NiHCF film electrodes was also compared with that in $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ solutions. The ion selectivity of the film was investigated in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ solutions containing $[Y(\text{NO}_3)_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$. The elementary composition of NiHCF films in reduced and oxidized forms were also characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Experimental results show that the electroactive NiHCF films have reversible electrochemical behavior in aqueous solutions containing Y^{3+} and Sr^{2+} , respectively. The NiHCF film electrodes displayed a high Y^{3+} selectivity in Y^{3+}/Sr^{2+} binary mixtures and the Y^{3+} ions could be separated effectively from aqueous solutions by ESIX processes.

Key words: nickel hexacyanoferrate films; electrochemically switched ion exchange; separation of yttrium ion; rare earth