Journal of Electrochemistry

Volume 17 | Issue 4

2011-11-28

Indirect Electrochemical Reduction and Cotton Dyeing Process in Fe(Ⅲ)-Oxalate-Calcium Gluconate System

Qing-Zhi WANG

Wei WANG

Recommended Citation
Qing-Zhi WANG, Wei WANG. Indirect Electrochemical Reduction and Cotton Dyeing Process in Fe(Ⅲ)-Oxalate-Calcium Gluconate System[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(4): Article 16.
DOI: 10.61558/2993-074X.2869
Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss4/16

文章编号:1006-3471(2011)04-0444-04

Fe(III)-草酸-葡萄糖酸钙媒质体系间接电化学还原及棉织物染色的研究

王清芝*,王　炜
(东华大学生态纺织科学技术教育部重点实验室，上海 201620)

摘要： 应用循环伏安法研究了 Fe(III)-草酸-葡萄糖酸钙媒质体系的电化学行为及其可能的反应机理. 实验表明,Fe(II)-葡萄糖酸盐起着最终的还原作用. 电解还原时间、工作电压和阴极面积这 3 个因素影响着电流效率,在 Fe(III)-草酸-葡萄糖酸钙媒质体系中,还原大红 R 的电流效率最高可达 89%,其电解还原时间 10 min,工作电压 4 V,阴极面积 40 cm^2.

关键词： 循环伏安；电流效率；工作电压；阴极面积；棉织物染色；Fe(III)-草酸-葡萄糖酸钙媒质体系
中图分类号： O646　　　**文献标识码：** A

还原染料用于棉织物染色有非常好的染色牢度[1],传统的保险粉还原染色污染严重,采用 Fe-TEA 氧化还原络合体系还原染料已有许多研究[2-5]. Bechtold 等计算了染色效率,研究隔膜和电极对电化学染色工艺的影响[5-8],并改进了介质体系[9-10]. 但 TEA 仍有一定的腐蚀性,会刺激眼睛和皮肤. Babu 等研究了 Fe(III)-草酸-葡萄糖酸钙的络合体系[11]. Kumar 等优化了该络合体系,用碘量滴定法计算了 3 价铁离子的转化率,并计算电流效率[5].

还原染料间接电化学还原机理如图 1 所示,媒介从阴极表面得到电子被还原,而后媒介将电子转移给染料分子,自身又被氧化.

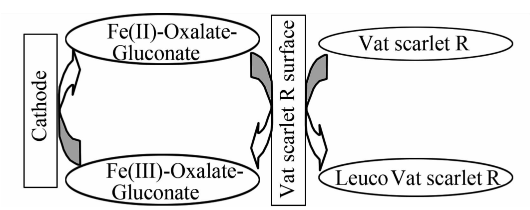
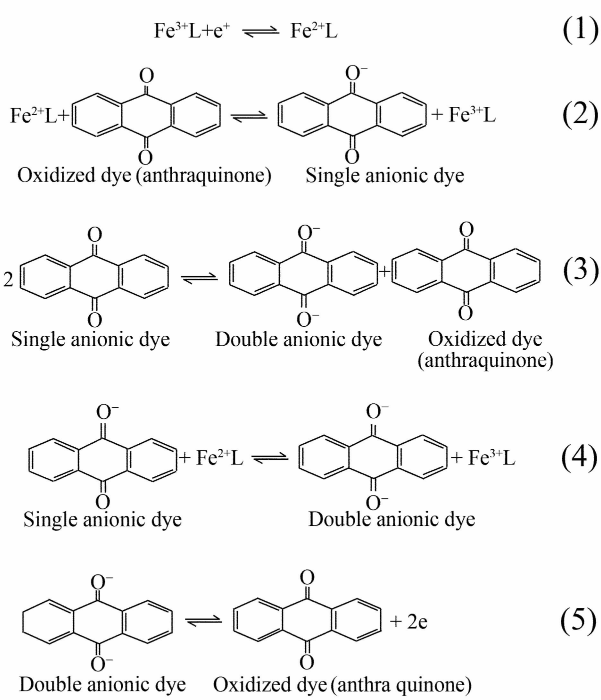


图 1　还原染料间接电化学还原机理

Fig. 1　Mechanism of the indirect electrochemical reduction of Vat scarlet R dyes

对多数染料,每还原1个染料分子需2个电子. 染料分子的形成有 2 种途径:① 2 个单阴离子染料分子生成 1 个可完全被还原的双阴离子染料,再重新生成 1 分子氧化态染料;② 单个染料分子发生单电子转移,形成单阴离子染料分子,然后又被还原为双阴离子染料分子. 以蒽醌为例:



收稿日期:2011-07-12,修订日期:2011-08-17　* 通讯作者,Tel:15201967760,E-mail:wangqingzhi@ mail. dhu. edu. cn

本文采用 Fe(Ⅲ)-草酸-葡萄糖酸盐作为间接电化学还原的媒介体系,探索该媒介体系的可能的还原机理及其用于棉织物染色的最佳工艺.

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

葡萄糖酸钙(99%),硫酸铁,还原大红 R,硫酸(98%),氢氧化钠,二水合草酸,均为分析纯. 电化学工作站 DF2002;电子天平 YP1200;纳米粒度仪 Zetasizer APS(英国马尔文公司);电热恒温磁力搅拌器 85-2;温度控制指示仪 WMZK-01;接触调压器 TDGC2-0.5KVA;恒温干燥箱 202V;单相电容运转电动机 JX50;干湿摩擦牢度仪 Y571B;电脑测色配色仪 SF600 PLUS(美国 DATA COLOR).

1.2　测　试

循环伏安曲线测试,3 电极体系以铂片作工作电极,玻碳电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极组成. 测定该体系电流效率和染色棉织物 K/S 值.

1.3　电　解

阴极液:NaOH、草酸、葡萄糖酸钙、硫酸铁和还原大红 R 染料的混合溶液(250 mL);阳极液:15 g/L H_2SO_4(250 mL). 电解装置由 Nafion117 隔膜(孔径 4 cm),石墨板(9 cm×5 cm)与阴极、阳极组成. 通电 10 min 后,取出阴极液与待染棉织物(浴比 1∶50)放入烧杯,染色时间 10 min,空气氧化 30 s,重复染色 5 次,水洗烘干即可.

2　结果与讨论

2.1　Fe(Ⅲ)-草酸-葡萄糖酸钙体系的电化学研究

图 2 示出 Fe(Ⅲ)-草酸媒质在加入还原大红 R 染料(pH=8)前(a)后(b)的循环伏安曲线. 从图看出,添加染料后,曲线还原峰(b)负移约 50 mV,在此 pH=8 时,Fe(Ⅲ)-草酸体系是稳定的,不会生成红褐色的 $Fe(OH)_3$ 沉淀.

图 3 给出 pH 为 12~13 的 Fe(Ⅲ)-葡萄糖酸钙媒质体系添加染料前(a)后(b)的循环伏安曲线. 如图,络合媒介无染料时,CV 曲线不出现还原峰,添加染料之后在 −750 mV 处有一小的还原峰,这是因为该络合体系在如此 pH 值下的还原性较弱,于上述电位下也不容易还原染料,隐色体数量极少,棉织物无法上染.

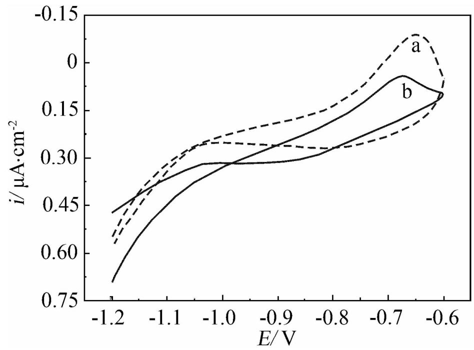


图 2　Fe(Ⅲ)-草酸媒质体系(pH=8)添加还原大红 R 染料前(a)后(b)的循环伏安曲线
介质:35 mmol·L^{-1} 草酸 +9.6 mmol·L^{-1} 硫酸铁溶液

Fig. 2　Cyclic voltammograms(CV) of the Fe(Ⅲ)-oxalic acid without (a) and with (b) Vat scarlet R dyes
Solution:35 mmol·L^{-1} oxalic acid + 9.6 mmol·L^{-1} ferric sulfate (pH=8),scan rate:40 mV·s^{-1}

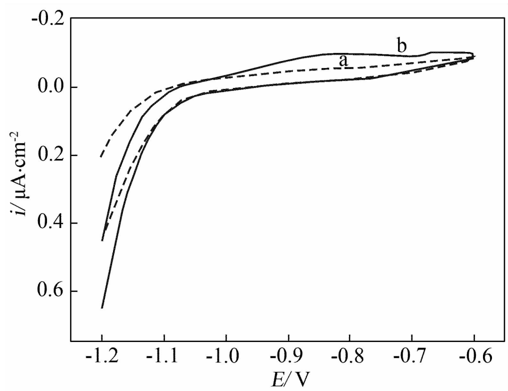


图 3　Fe(Ⅲ)-葡萄糖酸钙络合媒介(pH=12~13)添加还原大红 R 染料前(a)后(b)的循环伏安曲线

Fig. 3　Cyclic voltammograms(CV) of the Fe(Ⅲ)-calcium gluconate without (a) and with (b) Vat Scarlet R dyes
Solution:24 mmol·L^{-1} calcium gluconate + 9.6 mmol·L^{-1} ferric sulfate(pH=12~13),scan rate:40 mV·s^{-1}

图 4 是 pH=13 的 Fe(Ⅲ)-草酸-葡萄糖酸钙络合媒质体系添加染料前(a)后(b)的循环伏安曲线. 图中,添加染料后 CV 曲线呈现了一个还原峰. 实验表明,该络合体系较稳定,电解染色的效果较好,电流效率较高.

此时,可能发生了如下反应:

$$\text{Fe(III)-Gluconate} + \text{Oxalate} \rightleftharpoons \text{Fe(III)-Oxalate} + \text{Gluconate} \quad (6)$$

$$\text{Fe(III)-Oxalate} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe(II)-Oxalate} \quad (7)$$

$$\text{Fe(II)-Oxalate} + \text{Fe(III)-Gluconate} \rightleftharpoons$$

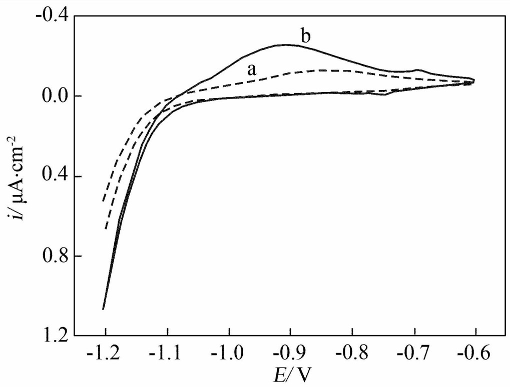


图 4　pH = 13 的 Fe(Ⅲ)-草酸-葡萄糖酸钙络合媒质体系添加还原大红 R 染料前(a)后(b)的循环伏安曲线

Fig. 4　Cyclic voltammograms(CV) of the Fe(Ⅲ)-oxalate-gluconate without (a) and (b) with Vat Scarlet R dyes (solution: 24 mmol · L^{-1} calcium gluconate + 9.6 mmol · L^{-1} ferric sulfate + 35 mmol · L^{-1} oxalic acid (pH = 13), scan rate: 40 mV · s^{-1})

$$\text{Fe(II)-Gluconate} + \text{Fe(III)-Oxalate} \quad (8)$$

$$\text{Fe(II)-Gluconate} + \text{Insoluble dye} \rightleftharpoons \text{Fe(III)-Gluconate} + \text{Insoluble dye} \quad (9)$$

通电时,Fe(Ⅲ)与葡萄糖酸钙的络合物和草酸盐反应,生成 Fe(Ⅲ)-草酸络合物,该络合物得到电子后形成 Fe(Ⅱ)-草酸盐,继而经反应(8)形成 Fe(Ⅱ)-葡萄糖酸盐络合物,最后由反应(9)得到 Fe(Ⅲ)-葡萄糖酸络合物与可溶性染料.

2.2　电解实验

表 1 列出 3 因素 5 水平的正交实验表格,电解实验使用还原大红 R 上染棉织物,当阴极电解液的pH = 12 ~ 13时,还原染料染色的效果较好. 溶液碱浓度太高会形成氢氧化铁沉淀,严重影响染色的效果. 媒质中草酸、葡萄糖酸钙和硫酸铁按 30 : 20 : 7(by mol),还原大红 R 的浓度为 4 g · L^{-1},不同因素的电解电流效率列于表 2.

表 1　正交实验表

Tab. 1　Orthogonal experiments table

Factor	Level				
	1	2	3	4	5
Reduction time/min	2	5	10	15	20
Working voltage/V	1	2	3	4	5
Cathode area/cm^2	10	20	30	40	50

表 2　不同因素的电解电流效率

Tab. 2　Electrolysis current efficiency of different factors

Factor	1	2	3	4	5
	Current efficiency (η/%)				
Reduction time/min	20.5	45.7	82.2	50.8	38.1
Working voltage/V	53.4	60.5	71.2	84.5	53
Cathode area/cm^2	0.8	32.9	49.3	89	41

实验表明:电解还原时间太短,染料还原的隐色体数量较少,棉织物上染率小,染料效率低. 但如电解还原时间太长,则因染料的还原达到极限,电流消耗于电解水副反应,引起工作电压升高,还原的隐色体数量增多. 而工作电压过大,水电解副反应可能占据主导地位,电解电流效率反而下降. 此外,电极需有足够大的面积,才能保持隐色体数

图 5　Fe(Ⅲ)-草酸-葡萄糖酸钙媒质体系间接电化学还原染色棉织物图片

Fig. 5　Cotton fabric pictures of indirect electrochemical reduction of dyes in Fe (Ⅲ)-oxalate-calcium gluconate medium

量,棉织物可顺利着色. 本电化学方法对多种染料都适用,且耐洗牢度均可达到 4 ~ 5 级,耐干摩擦牢度 5 级,耐湿摩擦牢度 4 ~ 5 级,图 5 示出部分品种还原染料上染棉织物的照片.

3 结　论

在 Fe(III)-草酸-葡萄糖酸钙络合媒介体系(草酸、葡萄糖和硫酸铁按 30∶20∶7(by mol) + 4 g · L^{-1} 还原大红 R)中,其可能的还原机理是,Fe(II)-葡萄糖酸络合物起着最终的还原作用,并形成可溶性染料. 设定电解还原时间 10 min、工作电压 4 V、电极面积 30 cm^2,电解电流效率最高达 89%,棉织物上染达到最佳效果.

参考文献(References):

[1] Kulandainathan M A, Muthukumaran A, Patil K, et al. Potentiosataic studies on indirect electrochemical reduction of vat dyes [J]. Dyes and Pigments, 2007, 73(1): 47-54.

[2] Roessler A, Jin X N. State of the art technologies and new electrochemical methods for the reduction of vat dyes [J]. Dyes and pigments, 2003, 59(3): 223-235.

[3] Kulandainathan M A, Patil K, Muthukumaran A, et al. Review of the process development aspects of electrochemical dyeing: its impact and commercial applications [J]. Coloration Technology, 2007, 123(3): 143-151.

[4] Bozic M, Kokol V. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes [J] Dyes and Pigments, 2008, 76(2): 299-309.

[5] Kumar R S, Babu K F, Noel M, et al. Redox mediated electrochemical method for vat dyeing in ferric-oxalate-gluconate system: process optimization studies [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(12): 2569-2577.

[6] Bechtold T, Burscher E, Turcanu A, et al. Indirect electrochemical reduction of dispersed indigo dyestuff [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2411-2416.

[7] Bechtold T, Burtscher E, Kühnel G, et al. Electrochemical reduction processes in indigo dyeing [J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1997, 113(4): 135-144.

[8] Bechtold T, Burscher E, Bobleter O, et al. Optimization of multi-cathode membrane electrolysers for the indirect electrochemical reduction of indigo [J]. Chemical Engineering & Technology, 1998, 21(11): 877-880.

[9] Bechtold T, Turcaun A. Fe^{3+}-D-gluconate and Ca^{2+}-Fe^{3+}-D-gluconate complex as mediator for indirect cathodic reduction of vat dyes—Cyclic voltammetry and batch electrolysis [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(12): 1221-1227.

[10] Kulandainathan M A, Patil K, Muthukumaran A, et al. Review of the process development aspects of electrochemical dyeing: its impact and commercial applications [J]. Coloration technology, 2007, 123(3): 143-145.

[11] Babu K F, Kumar R S, Kulandainathan M A, et al. Ferric-oxalate-gluconate based redox mediated electrochemical system for vat dyeing [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(7): 1025-1031.

Study on Indirect Electrochemical Reduction and Cotton Dyeing Process in Fe(III)-Oxalate-Calcium Gluconate System

WANG Qing-zhi*, WANG Wei

(*Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile*, *Ministry of Education*, *Donghua Unversity*, *Shanghai* 201620, *China*)

Abstract: The electrochemical behavior and possible reaction mechanism in Fe(III)-oxalate-calcium gluconate system were studied by cyclic voltammetry. The results showed that Fe(II)-gluconate was the final reductant. The reduction time, the working voltage and the cathode area influenced the current efficiency. The high current efficiency of 89% for the indirect electrochemical reduction of Vat Scarlet R could be achieved with reduction time of 10 min, working voltage of 4 V and cathode area of 40 cm^2 in Fe(III)-oxalate-calcium gluconate system.

Key words: cyclic voltammetry (CV); current efficiency; working voltage; cathode area; Fe(III)-oxalate-calcium gluconate system; cotton dyeing