

DOI: 10.13208/j.electrochem.161129

Artical ID:1006-3471(2017)06-0702-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 702-707

Http://electrochem.xmu.edu.cn

酸性溶液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 相互转换对 电极还原行为的影响

秦建新*, 林 峰, 刘文平, 陈 超, 任孟德

(中国有色桂林矿产地质研究院, 国家特种矿物材料工程技术研究中心,
广西超硬材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 采用线性扫描伏安法和循环伏安法研究了含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的酸性溶液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 相互转换对电极反应和 Fe^{3+} 还原过程的影响. 结果表明, $[\text{Fe}]_{\text{T}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的还原析出过程经过两个阶段: 1) $E = 0.35 \text{ V}$ 左右 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 过程; 2) $E = -0.3 \text{ V}$ 之后 H^+ 的还原, 同时 Fe^{2+} 离子与 OH^- 相结合生产 $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的相互转化主要影响 Fe^{3+} 的第一还原阶段的还原峰电流和峰电位. $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ 值随 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 的增大而增大, 且扫描速率慢时影响大, 扫描速率快时影响小; $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+} + 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 时, 随扫描速率的变化 $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ 值变化最小 ($|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}| \approx 1.20$). 同时, $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 也影响着平衡电位, 平衡电位随 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 增大而正移, 电位从 $E_1 = 0.501 \text{ V}$ 升至 $E_5 = 0.565 \text{ V}$.

关键词: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 相互转换; 循环伏安; 极化曲线; 还原行为

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

铁具有来源丰富、价格低廉、电极反应动力学良好及无毒等优势, 在电化学制备Ni/Fe合金涂层^[1-5]、磨损零件Fe-SiC修复等方面被广泛运用. 虽然使用过程中以 Fe^{2+} 离子为主, 但根据化学平衡原理以及溶液中含氧、pH、电位、放置时间等因素, Fe^{3+} 离子不可避免存在. 据报道, pH = 0.9时, Fe^{3+} 自然增长速率为 $0.2 \text{ g} \cdot (24 \text{ h})^{-1}$, 经220 h后 Fe^{3+} 的浓度达 $24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时开始发生水解, 溶液透明度下降. pH = 1.4时, 经过63 h Fe^{3+} 达到 $0.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时开始发生水解. pH = 2.1时, Fe^{3+} 增长速率为 $0.4 \text{ g} \cdot (24 \text{ h})^{-1}$, 仅3 h就开始水解, 此时 Fe^{3+} 浓度仅为 $0.24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. pH值一定时, 25°C , $[\text{Fe}]_{\text{T}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($[\text{Fe}]_{\text{T}}$ 表示 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的浓度之和), 溶液电位为1.13 V时 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 达106, 电位降至-0.42 V时, $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 降低到 10^6 , Fe^{2+} 不能稳定存在. 可见, 溶液中 $[\text{Fe}]_{\text{T}}$ 的总摩尔浓度保持恒定, 但 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的比例在不断变化. Calderon等^[8-9]采用旋转圆盘铂电极研究了 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的扩散系数分别为 $2.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 鲁思伽^[10]研究了UV/Fenton体系中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

的相互转化规律; Qin等^[11]采用拉曼光谱检测了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的光还原过程. 作者采用标准三电极(工作电极-玻碳电极、参比电极-232型饱和甘汞电极、对电极-铂电极), 研究在含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的酸性溶液(pH = 3.5)中, $[\text{Fe}]_{\text{T}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中水解或氧化导致的离子浓度变化对 Fe^{3+} 还原过程的影响. 按照一定浓度梯度 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 配比, 测试并分析了 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的相互转化对 Fe^{3+} 还原过程以及电极反应的影响.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

电化学实验测试仪器为CHI 660 E电化学工作站, DF-101S集热式磁力搅拌器, 三电极玻璃电解池. 测试三电极体系为232型饱和甘汞电极(SCE, $E = 0.2458 \text{ V}(\text{SHE})$, 25°C)、铂电极($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)为对电极、玻碳电极(GCE, $\phi = 5 \text{ mm}$, $A = 19.625 \text{ mm}^2$)为工作电极. 玻碳电极使用前采用6#金相砂纸和1、0.3、0.05 μm Al_2O_3 抛光粉抛光、超声波清洗.

1.2 材料及方法

溶液采用分析纯化学试剂 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2SO_4 、 NaCl 和去离子水配制, 首先配制 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

的NaCl溶液,再加入H₂SO₄,测试前加入FeSO₄、Fe₂(SO₄)₃(溶液成分参数见表1).采用NaOH调整pH = 3.5,搅拌至完全溶解后进行测试.实验室温度为(25 ± 1) °C,选取1 mol·L⁻¹的FeSO₄为参考基准,假设Fe²⁺离子逐渐被氧化为Fe³⁺(不考虑此时的相互转换及水解反应),设计5组测试溶液,Fe²⁺按照0.25 mol·L⁻¹逐级递减,Fe³⁺按照0.25 mol·L⁻¹逐级递增,最后全部为Fe³⁺.

表1 溶液成分参数

Tab. 1 Solution compositions and concentrations

No.	NaCl/ (mol·L ⁻¹)	FeSO ₄ / (mol·L ⁻¹)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ / (mol·L ⁻¹)	H ₂ SO ₄ / (mol·L ⁻¹)
1	1.50	1.00	0.00	0.50
2	1.50	0.75	0.125	0.375
3	1.50	0.50	0.25	0.25
4	1.50	0.25	0.375	0.125
5	1.50	0.00	0.50	0.00

2 结果与讨论

2.1 Fe²⁺/Fe³⁺的线性扫描伏安曲线

图1是玻碳电极在[Fe]_T = 1.0 mol·L⁻¹溶液中以10 mV·s⁻¹的扫描速率从电位1.0 V到-0.8 V(vs. SCE, E = 0.2458 V(SHE) 25 °C)的线性扫描伏安曲线.图中显示,负方向扫描时,Fe³⁺还原过程仅在E = 0.3 V左右出现一个还原峰,表明Fe³⁺只进行1次电极还原反应,根据Fe³⁺的还原电位判断该还原过程

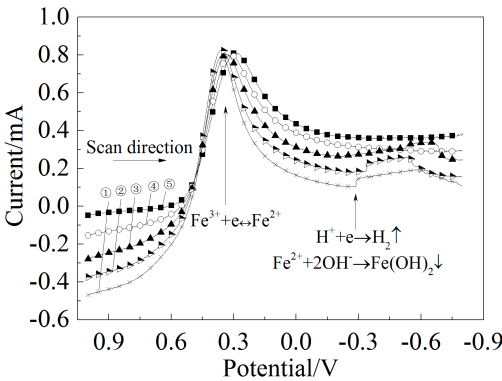


图1 [Fe]_T = 1 mol·L⁻¹中不同c(Fe³⁺)/c(Fe²⁺)的线性伏安扫描曲线

Fig. 1 linear sweep voltammograms of GCE in different c(Fe³⁺)/c(Fe²⁺) solutions according to Tab. 1

是Fe³⁺还原成Fe²⁺.在E = -0.3 V以后,曲线出现小幅震荡,有气泡在玻碳电极表面形成,此时玻碳电极附近有白色粉末(图3(6))产生,随着反应的进行,白色粉末不断从玻碳电极表面脱落并在脱落后快速溶解(图3(7)),据此判断该条件下产生的白色粉末为Fe(OH)₂. Horkans^[12]在研究阴离子(Cl⁻和SO₄²⁻)对Fe²⁺的放电沉积过电位时指出,当局部pH值由于析氢升高时,会导致Fe(OH)₂的形成,少量Fe²⁺沉积到电极表面时,会加剧这种现象.

2.2 Fe²⁺/Fe³⁺循环扫描伏安曲线

根据图1中的线性扫描伏安曲线,该过程仅在E = 0.35 V附近有还原峰出现,对该区域进行进一步CV曲线测试分析. CV曲线表明该体系下Fe²⁺的氧化反应受溶液中离子浓度影响较大,而Fe³⁺的还

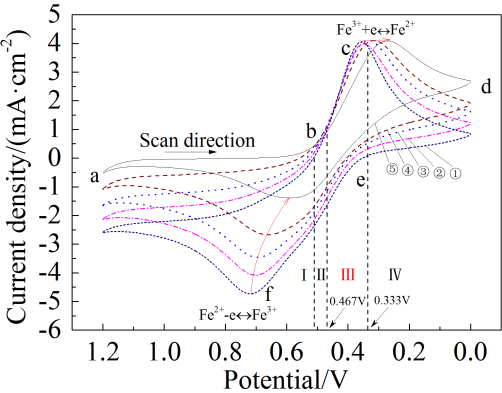


图2 不同c(Fe³⁺)/c(Fe²⁺)的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms in different c(Fe³⁺)/c(Fe²⁺) solutions according to Tab. 1

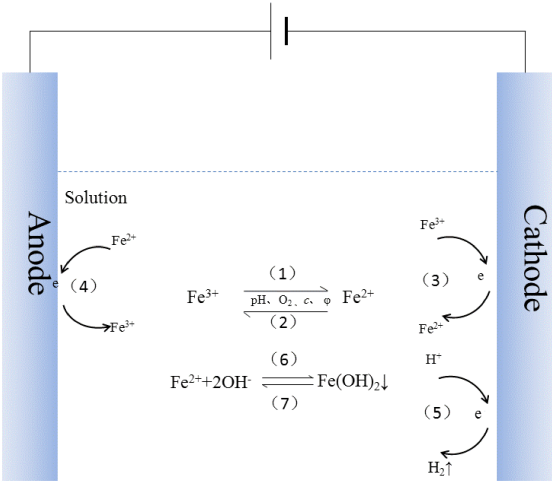


图3 溶液及电极表面离子反应

Fig. 3 The diagram of reaction on the electrode surfaces

原反应几乎不受离子浓度影响. 在 $E = 0.35\text{ V}$ 附近出现一个还原电流峰(见图2),从位置以及混合溶液的组成判断,对应着 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的反应(图3(3)),随 Fe^{3+} 浓度增加还原峰峰电流基本不变说明该电位下 Fe^{3+} 浓度低时, Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 速率快,为反应提供 Fe^{3+} 离子,即图3(2)反应较强; Fe^{3+} 浓度高时,图3(2)反应受到抑制,由溶液本身的 Fe^{3+} 离子为提供反应离子;因此,CV曲线显现出还原峰峰值电流基本保持稳定. 在 $E = 0.7\text{ V}$ 附近出现一个阳极反应氧化峰,对应 $\text{Fe}^{2+} - \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的氧化反应图3

(4),随 Fe^{3+} 离子浓度的增加峰电流明显下降. 该电位下, Fe^{3+} 浓度低时,由溶液中的 Fe^{2+} 提供反应离子, Fe^{3+} 浓度高时, Fe^{3+} 离子的自发转化在该电位下受到抑制,不能提供足够 Fe^{2+} 离子参与反应,因此在该电位下随着 Fe^{3+} 离子浓度的增加,峰值电流显著下降.

2.3 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 对平衡状态的影响

5组不同扫描速率的CV测试数据见表2. 从表2可以看出, ΔE_p 值均大于可逆波的理论值 $59\text{ mV}^{[13]}$,扫描速率增大, ΔE 增大,氧化峰电位正移,还原峰

表2 循环伏安参数表
Tab. 2 Important parameters detemined from the CV results

No.	Scan rate/ ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	Oxidation peak		Reductive peak		$ \Delta E/\text{V} $	$ i_{pa}/i_{pc} $
		$i_{po}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{po}/V	$i_{pr}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{pr}/V		
①	2	-0.232	0.662	0.111	0.391	0.271	0.48
	5	-0.339	0.689	0.239	0.372	0.317	0.71
	10	-0.473	0.718	0.405	0.356	0.362	0.85
	20	-0.651	0.749	0.651	0.335	0.414	1
	50	-0.965	0.786	1.081	0.309	0.417	1.12
②	2	-0.204	0.676	0.145	0.394	0.282	0.71
	5	-0.287	0.682	0.25	0.369	0.313	0.87
	10	-0.408	0.7	0.399	0.348	0.352	0.98
	20	-0.581	0.725	0.606	0.325	0.4	1.04
	50	-0.897	0.76	0.998	0.295	0.465	1.11
③	2	-0.143	0.625	0.159	0.376	0.249	1.11
	5	-0.228	0.68	0.271	0.356	0.324	1.18
	10	-0.346	0.694	0.411	0.334	0.36	1.18
	20	-0.492	0.723	0.611	0.307	0.416	1.24
	50	-0.764	0.758	0.983	0.278	0.48	1.28
④	2	-0.096	0.572	0.176	0.36	0.212	1.83
	5	-0.168	0.613	0.283	0.337	0.276	1.68
	10	-0.267	0.662	0.411	0.316	0.346	1.53
	20	-0.386	0.699	0.571	0.296	0.403	1.47
	50	-0.632	0.736	0.917	0.262	0.474	1.45
⑤	2	-0.052	0.54	0.207	0.317	0.223	3.98
	5	-0.08	0.546	0.293	0.298	0.248	3.66
	10	-0.139	0.591	0.409	0.271	0.32	2.94
	20	-0.244	0.676	0.571	0.253	0.423	2.34
	50	-0.46	0.742	0.871	0.222	0.52	1.89

电位负移,氧化还原峰电位差增大,说明 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 在玻碳电极上的氧化还原反应是准可逆反应。

根据Gibbs-Helmholtz公式:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^0(T) + RT \ln K^0(T) \quad (2-1)$$



$$\Delta_r G_m = -RT \ln \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (2-3)$$

(2-1)式中 $K^0(T)$ 为平衡常数, R 为常数项, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$. 根据(2-2)式,得到(2-3)式直接判断溶液反应的自发进行方向. 当 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 值大于1, $\Delta_r G_m < 0$, (2-2)反应自发正向进行,化学平衡向正方向移动,即④、⑤组中电极反应包括了输入电压引起的反应和溶液自发进行的 $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ 反应,因此可逆性差,氧化电流大, $|i_{pa}/i_{pc}|$ 值相对③组偏大;③组 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 值等于1, $\Delta_r G_m = 0$, (2-2)反应处于平衡状态,此时反应式两边的反应速率相等,电极处于相对平衡状态,溶液处于动态稳定状态, $|i_{pa}/i_{pc}|$ 值随扫描速率的增加变化小(见图4, $|i_{pa}/i_{pc}| \approx 1.20$);①、②组中, $c(\text{Fe}^{3+})$ 继续下降导致 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 值小于1, $\Delta_r G_m > 0$,溶液出现了自发逆向进行,化学平衡逆向移动,测量 i_{pc} 增大, $|i_{pa}/i_{pc}|$ 值减小。

表2显示,5组溶液中化学平衡均对低扫描速率时的 $|i_{pa}/i_{pc}|$ 值影响大,高扫描速率时影响小,显然是因为电极反应速率与溶液自发反应速率的差异引起. 溶液自发进行的反应速率较慢,因此对电极反应较慢时的 $|i_{pa}/i_{pc}|$ 值影响大,当电极反应扫描速率快时,溶液自发反应相对弱,以外界电流输入引起的反应为主,所以对 $|i_{pa}/i_{pc}|$ 值的影响小。

2.4 极化曲线分析

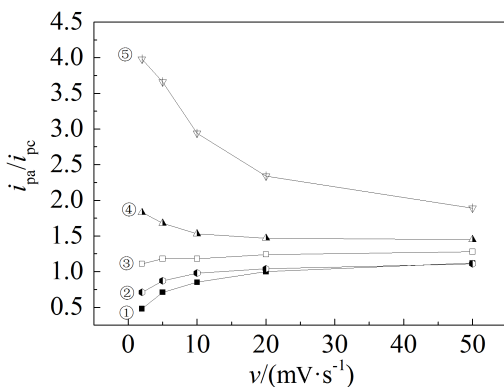


图4 五组溶液 $|i_{pa}/i_{pc}|$ 值随扫描速率的变化

Fig. 4 The relationship between $|i_{pa}/i_{pc}|$ and scanning rate

5组电解液的极化曲线如图5所示,图中显示随 Fe^{3+} 离子浓度增高平衡电位从 $E_1 = 0.501 \text{ V}$ 正移至 $E_5 = 0.565 \text{ V}$. 根据公式(2-4)换算成标准电极电位判断,该电位下对应着(2-2)反应。

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. SCE}) + 0.244 \text{ V} \quad (2-4)$$

根据Nernst方程^[14-15]:

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c(\text{Ox})/c^0]^a}{[c(\text{Red})/c^0]^b} \quad (2-5)$$

(2-5)式中, F 为法拉第常数, $F = 96485.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, n 为电极反应中转移的电子数, R 为常数项, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $E^0 = 0.771 \text{ V}$, $a = 1$, $b = 1$. 得到平衡电位与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子浓度关系(2-6)。

$$E' = 0.771 \text{ V} + 0.0592 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (2-6)$$

根据(2-4),当 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 浓度相等时计算平衡电位 E'_3 与测量平衡电位 E_3 一致($E'_3 = 0.771 \text{ V}$, $E_3 = 0.774 \text{ V}$ (vs. RHE)), 随 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 比值的增加,平衡电位正移动,④、⑤组平衡电位($E_4 = 0.793 \text{ V}$, $E_5 = 0.809 \text{ V}$),①、②组平衡电位($E_2 = 0.762 \text{ V}$, $E_1 = 0.746 \text{ V}$),与计算式的变化趋势一致. 平衡电位的移动是为了抵消浓度改变所引起的电极电势变化。

对比图5与图2,图5中的Ⅲ区域与图2中的Ⅲ区域相对应,图5中Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ区域中,CV曲线位置均按 Fe^{3+} 浓度自上而下 Fe^{3+} 离子浓度升高,与图2一致;而在第Ⅲ区域正好相反,该段对应 Fe^{3+} 离子还原的过程, Fe^{3+} 的扩散速率比 Fe^{2+} 的扩散速率大且 Fe^{3+} 离子浓度增加,因此浓差极化小,电极极化弱,电极阻力小,因此 Fe^{3+} 离子的浓度越高,曲线上升越慢,

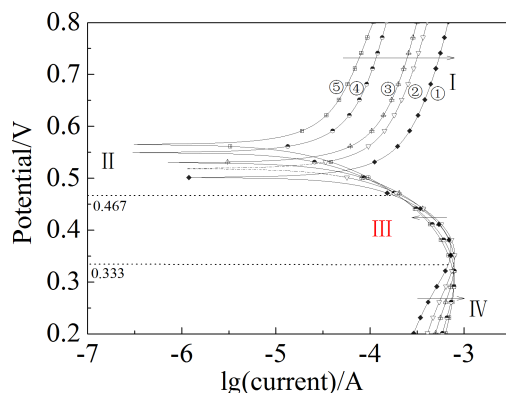


图5 极化曲线随浓度的变化

Fig. 5 Polarization curves measured in different $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ solutions according to Tab. 1

表明该过程为扩散控制。

3 结 论

混合酸体系下对 $[\text{Fe}]_{\text{T}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 运用线性扫描伏安法、循环伏安法研究了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 离子浓度对 Fe^{3+} 还原过程的影响,得到以下结论:

1) $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3.5$, $[\text{Fe}]_{\text{T}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的还原析出过程经过两个阶段: $E = 0.35 \text{ V}$ 附近 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ; $E = -0.3 \text{ V}$ 之后 H^{+} 被还原, Fe^{2+} 离子与 OH^{-} 相结合生产 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。

2) $E = 0.35 \text{ V}$ 时, 含有 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 的酸性溶液中 CV 可逆性受 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 离子浓度比例和扫描速率的影响。 $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ 值直接受 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 影响, 浓度的变化引起熵变, 最终导致化学平衡移动, 化学平衡的移动影响了 i_{pa} 和 i_{pc} , 而且扫描速率慢时影响大, 扫描速率快时影响小。其中, $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+} + 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 时, 随扫描速率的变化 $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ 值变化最小 ($|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}| \approx 1.20$)。

3) 随 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 值升高, 平衡电位正移, 从 $E_1 = 0.501 \text{ V}$ 正移至 $E_5 = 0.565 \text{ V}$ (vs. SCE), 以平衡由 $c(\text{Fe}^{3+})$ 浓度增加对电极电势造成的影响。

参考文献(References):

- [1] Shi Y H(史艳华). Effect of Fe^{2+} concentration on the electrodeposition Fe-Ni coating on 20 steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报), 2011, 33(3):313-317
- [2] Poroch-Seritan M, Cretescu L, Cojocaru C, et al. Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 4(96): 138-149.
- [3] Kim J H, Yim T H, Lee J H. Effects of bath and operating conditions on the composition of Ni-Fe alloy electroplating for solar cell substrate[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(2): S108-S110.
- [4] Lan M M, Li H Q, Huang W H, et al. Effect of cathode vibration and heat treatment on electromagnetic properties of flake-shaped diatomite coated with Ni-Fe alloy by electroplating[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 377: 243-251.
- [5] Seo M H, Kim D J, Kim J S. The effects of pH and temperature on Ni-Fe-P alloy electrodeposition from a sulfate bath and the material properties of the deposits[J]. Thin Solid Films, 2005, 489(1/2): 122-129.
- [6] Tian H(田华). Study on iron electroplating and Fe-SiC composite electroplating techniques[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology(青岛科技大学), 2009: 11-17.
- [7] Zhou Y M(周雍茂), Liu M(刘铭). Potential-pH diagrams for the Fe-H₂O system based on the principle of simultaneous equilibrium[J]. Journal of Changsha University of Science and Technology(Natural Science)长沙理工大学学报(自然科学版), 2004, 1(2): 89-92.
- [8] Caldron E H, Wuthrich, Mandin P, et al. Estimation of the effectiveness factor of an outer-sphere redox couple ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) using rotating disk Ti/IrO₂ electrodes of different loading[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(8): 1379-1394.
- [9] Pletcher D, Saxton H. A first course in electrode processes[M]. Royal Society of Chemistry, 2009.
- [10] Lu S J(鲁思伽), Hong J(洪军), Qi S H(祁士华), et al. Transform rules between $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in the UV/Fenton system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2009, 29(6): 1258-1262.
- [11] Qin S H, Meng J, Tang X H, et al. Monitoring the inorganic chemical reaction by surface-enhanced Raman spectroscopy: A case of Fe^{3+} to Fe^{2+} conversion[J]. Talanta, 2016, 146: 452-456.
- [12] Horkans J. On the role of buffers and anions in nickel-iron electrodeposition[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1979, 126(11): 1861-1867.
- [13] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: fundamentals and applications[M]. New York: John Wiley & Sons, INC, 1980: 237.
- [14] Tian Z W(田昭武). Electrochemical research methods[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 1984: 4-7.
- [15] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: fundamentals and applications[M]. New York: John Wiley & Sons, INC, 1980: 51-53.

Effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Interconversion on Reduction Behavior of Fe^{3+} in Acidic Electrolytes

QIN Jian-xin*, LIN Feng, LIU Wen-ping, CHEN Chao, REN Meng-de

(Guangxi Key Laboratory of super-hard material, National Special Mineral Materials Engineering Technology Research Center, China Nonferrous Metals (Guilin) Geology and Mining Co., Ltd., Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The influences of ferrous/ferric ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) interconversion on electrochemical reduction and electrode reaction of Fe^{3+} were investigated by using linear sweep voltammetry, potentiostatic method and cyclic voltammetry (CV) in acidic electrolytes containing chloride ion (Cl^-) and sulfate ion (SO_4^{2-}). It was shown that the reduction process of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ would take place in two independent stages: 1) the reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} at $E = 0.35\text{V}$ and 2) the co-precipitation of Fe^{2+} by forming $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($E \leq -0.3\text{V}$) instead of Fe. The major effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ interconversion on the reduction is the $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ of quasi-reversible and equilibrium potential in the first stage. Practically speaking, the $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ values increased with the increase of $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$, and the values of $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ at fast sweep rates were less strongly affected than those at slow sweep rates. The least variation in $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ ($|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}| \approx 1.20$) with sweep rate was observed in $0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Fe}^{2+}$ and $0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Fe}^{3+}$ solutions. Meanwhile, the equilibrium potential was also affected by $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$. The equilibrium potential shifted more positively from $E_1 = 0.501\text{ V}$ in No. ① to $E_5 = 0.565\text{ V}$ in No. ⑤ among the five samples studied in this work.

Key words: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ interconvert; cyclic voltammetry; the polarization curve; reduction