

2013-04-28

A Comparative Study of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Redox Couple on Pt Electrode in Sulfuric Acid and Methanesulfonic Acid

Zhao-hua LI

You-qun CHU

Chun-an MA

State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; science@zjut.edu.cn

Recommended Citation

Zhao-hua LI, You-qun CHU, Chun-an MA. A Comparative Study of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Redox Couple on Pt Electrode in Sulfuric Acid and Methanesulfonic Acid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(2): 141-145.

DOI: 10.61558/2993-074X.2105

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss2/3>

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.

Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在硫酸和甲磺酸介质中 电化学性能的差异

李照华, 褚有群, 马淳安*

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用循环伏安法和线性扫描法研究了硫酸和甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 在 Pt 旋转圆盘电极(RDE)上的电化学性能, 初步探索了 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 的络合行为, 考察了 Ce³⁺ 反应的交换电流密度、扩散系数以及反应速率常数, 比较了两种酸介质中 Ce³⁺ 在 Pt 电极氧化的活化能。结果表明, 硫酸介质中以 Ce⁴⁺ 的络合为主, 其平衡电位负移; 甲磺酸介质中以 Ce³⁺ 的络合为主, 其平衡电位正移。硫酸介质中 Pt 电极上 Ce³⁺ 更容易氧化为 Ce⁴⁺, 硫酸铈(III)的电氧化对温度更为敏感。

关键词: 交换电流密度; 扩散系数; 反应速率常数; 阳极氧化; 活化能

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对电极电势高($E^0=1.61\text{ V}$), 与环境相容性较好, 已广泛应用于间接有机电氧化反应^[1-5], 通常以硫酸和甲磺酸(MSA)为介质。在硫酸介质中 Ce⁴⁺ 离子较稳定^[2,5-7], Ce³⁺ 离子易氧化^[8]; 而在甲磺酸介质中, Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对溶解度较高^[3,9-10], 且具有良好的稳定性和氧化选择性^[9]。Ce³⁺/Ce⁴⁺ 在上述两种酸介质中的间接电氧化反应已有较多报道, 如芳香醛^[10-11]和醌类^[12]等有机中间体的合成、有机污染物的氧化降解^[13-16]等。鉴于 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在间接电氧化反应中的广泛应用, 其电化学反应动力学研究备受关注。Randle 等^[17]研究了常温下 Ce³⁺ 及 Ce⁴⁺ 浓度对其扩散系数及迁移数的影响。金世雄等^[18-20]采用阳极极化曲线探索了硫酸中 Ce³⁺ 在 Pt 电极上氧化的中间态机理。目前 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对动力学研究基本都在硫酸介质中进行, 在甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对的电化学行为研究则鲜有报道。本文研究了 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在硫酸和甲磺酸两种介质中的电化学行为及动力学特征, 初步探讨了 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对电化学行为的差异, 为 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在间接电氧化合成中的应用提供了必要的实验依据。

1 实验

1.1 溶液配制

含 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对($C_{\text{Ce}^{3+}} = C_{\text{Ce}^{4+}} = 0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的

硫酸或甲磺酸($1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液的配制方法如下:

以硫酸为介质时, 由 Ce₂(SO₄)₃·8H₂O(97%)、Ce(SO₄)₂·4H₂O(99.5%)、浓硫酸(AR)和超纯水(Millipore)配制。

以甲磺酸为介质时, 按文献^[10]由 Ce₂(CO₃)₃(99.5%)、甲磺酸(MSA, 99.0%)和超纯水配置含 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ce³⁺ 的甲磺酸($1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液, 然后在分隔式电解槽中以 Pt 阳极电解氧化 Ce³⁺ 溶液, 使其 50% 的 Ce³⁺ 氧化为 Ce⁴⁺。

1.2 实验与测试

三电极体系由 Pt-RDE 工作电极(直径 4 mm)、Pt 片对电极、饱和甘汞和相应的溶液体系组成。Pt 工作电极用氧化铝粉末抛光至表面光亮, 依次用甲醇、二次水超声清洗 2 min, 然后置于 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸中循环扫描 20 周(电位区间: $-0.2\text{ V} \sim 1.5\text{ V}$, 扫速: $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 即可获得稳定的电极表面。使用 IviumStat 型电化学工作站测试, 电极浸入液面下约 1 cm, Pt-RDE 转速由 636 型电极旋转器(美国 EG&G 公司)控制, 每次调速均恒定 5 min 后测试。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图 1 为硫酸和甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 在 Pt 电极上的循环伏安曲线。由图 1 可见, 其循环伏安曲

线均呈现一对氧化还原峰,分别对应于 Ce^{3+} 的氧化反应和 Ce^{4+} 的还原反应. 与硫酸介质相比,甲磺酸介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对的氧化还原电位发生了正移. Ce^{3+}/Ce^{4+} 在 Pt 电极上的响应电流 $i_{pa}(H_2SO_4) > i_{pa}(MSA)$, $i_{pc}(H_2SO_4) > i_{pc}(MSA)$, $i_{pc}(H_2SO_4)/i_{pa}(H_2SO_4) = 0.93$, $i_{pc}(MSA)/i_{pa}(MSA) = 0.71$, 表明这两种酸介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上的反应有显著的差异. Ce^{3+}/Ce^{4+} 易与 SO_4^{2-} 和 $CH_3SO_3^-$ 发生络合反应而形成不同的络合物^[21], 其平衡电位分别为 $E^0(H_2SO_4) = 1.24 V$, $E^0(MSA) = 1.44 V$, 甲磺酸介质中的 E^0 比硫酸介质中的 E^0 正移 200 mV. 据两种介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极平衡电位的差异可推断硫酸介质中 $\alpha[Ce^{4+}] < \alpha[Ce^{3+}]$, 以 Ce^{4+} 的络合物为主, 而甲磺酸介质中正好相反.

2.2 交换电流密度 i_0

根据 Butler-Volmer 公式, 线性极化区的交换电流密度 i_0 可表示为 $i_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i_a}{\eta_a}$. 式中, i_a 为极化电流, η_a 为过电位. 图 2 示出硫酸和甲磺酸介质中的 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上的 $i_a-\eta_a$ 曲线, 不同温度下其交换电流密度 i_0 值列于表 1.

从表 1 可知, 不同酸介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上的氧化电流响应有较大差异, 相同浓度的铈在硫酸介质中的交换电流密度比甲磺酸介质中高数倍. 这可能是甲磺酸介质粘度大, 多个甲磺酸根包围 Ce^{3+} 形成较大分子结构, 使得 Ce^{3+} 较难接触

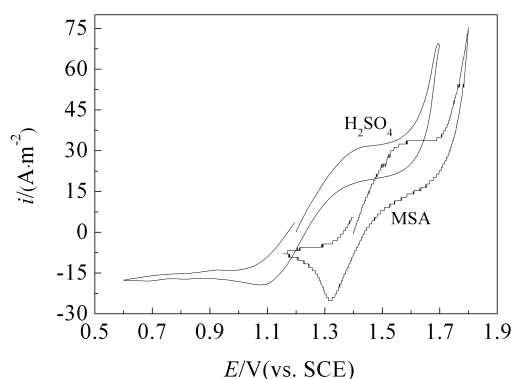


图 1 不同酸介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极的循环伏安曲线
 ($C_{Ce^{3+}} = C_{Ce^{4+}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{H_2SO_4} = C_{MSA} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 313 \text{ K}$)
 Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ce^{3+}/Ce^{4+} on Pt electrode in H_2SO_4 and MSA solutions
 ($C_{Ce^{3+}} = C_{Ce^{4+}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{H_2SO_4} = C_{MSA} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $T = 313 \text{ K}$)

电极表面失去电子而不易氧化. Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在硫酸体系中交换电流密度较大, 反应可逆性好.

2.3 扩散系数 D

据扩散电流表达式 $I = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(c^b-c^s)$ (极限扩散电流 $i_d = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}c^b$), 式中 c^b, c^s 表示反应粒子本体浓度和表面浓度, D 为扩散系数, v 为溶液的运动粘度 ($10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

图 3 给出不同温度下硫酸和甲磺酸体系中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上 $i-\omega^{1/2}$ 曲线, 所得扩散系数列于表 2.

从表 2 可以看出, 在硫酸和甲磺酸介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上的扩散系数值随着温度变化呈现一致性, 在某一个温度下达到极值, 继而

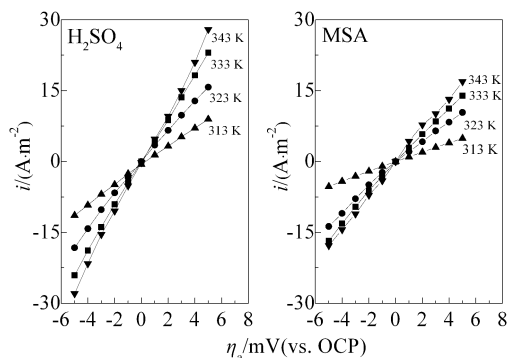


图 2 不同温度下硫酸和甲磺酸介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极的线性极化曲线 ($C_{Ce^{3+}} = C_{Ce^{4+}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{H_2SO_4} = C_{MSA} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, OCP (H_2SO_4) = 1.21 V, OCP (MSA) = 1.36 V)

Fig. 2 Linear polarization curves of Ce^{3+}/Ce^{4+} in H_2SO_4 and MSA solutions on Pt electrode at various temperatures ($C_{Ce^{3+}} = C_{Ce^{4+}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{H_2SO_4} = C_{MSA} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, OCP (H_2SO_4) = 1.21 V, OCP (MSA) = 1.36 V)

表 1 不同酸介质 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上的反应交换电流密度 i_0 ($C_{Ce^{3+}} = C_{Ce^{4+}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Tab. 1 Exchange current density (i_0) of Ce^{3+}/Ce^{4+} in H_2SO_4 and MSA solutions ($C_{Ce^{3+}} = C_{Ce^{4+}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

T/K	$i_0/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	
	H_2SO_4	MSA
313	4.37	2.18
323	7.48	5.94
333	10.61	6.96
343	12.63	8.19

D 值又下降,可能是较高温下 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对与酸根阴离子的络合形态发生变化,其传质阻力增大,导致 D 值降低. 硫酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对的 D 值均为 10⁻⁶ 数量级,且随温度变化较明显,而甲磺酸介质中 D 值为 10⁻⁷ 数量级,在测试温度范围内变化不大,这可能由于甲磺酸粘度较大,其较大的 Ce³⁺ 络合物结构在体系中传质不畅.

2.4 反应速率常数 k

据极限电流的表达式 $i^{-1} = 1.61kv^{1/6}/(nFD^{2/3}c^{2/3}) \cdot \omega^{-1/2} + (nFkc^{2/3})^{-1}$, 不同温度下硫酸和甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在 Pt 电极上 $i^{-1}-\omega^{-1/2}$ 曲线示于图 4, 所得速率常数列于表 3. 从图 4 和表 3 中可以看出温度对 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对反应速率常数影响较大, 温度升高, 反应速率常数逐渐增大, 符合阿伦尼乌斯方程中反应速率 k 和温度 T 的关系. 反应速率常数均为 10⁻⁵ 数量级, 且硫酸介质中 k 大于甲磺酸介质的 k , 说明硫酸铈(III)在 Pt 电极上氧化反应速率更快.

2.5 活化能 E_a

据阿伦尼乌斯方程 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$, 在硫酸和

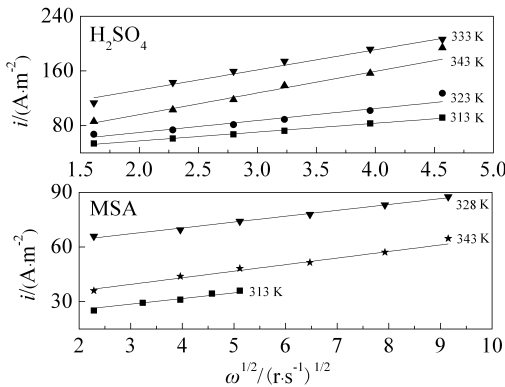


图 3 不同温度下硫酸和甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在 Pt 电极上 $i-\omega^{1/2}$ 曲线

Fig. 3 Plots of $i-\omega^{1/2}$ for Ce³⁺/Ce⁴⁺ in H₂SO₄ and MSA solutions at various temperatures

表 2 Ce³⁺ 在 Pt 电极上的扩散系数 D

Tab. 2 Diffusion coefficient (D) of Ce³⁺ on Pt electrode in H₂SO₄ and MSA solutions

T/K	D/(10 ⁻⁶ cm ² ·s ⁻¹)	
	H ₂ SO ₄	MSA
313	2.84	0.33
323	4.48	—
328	—	0.42
333	10.92	—
343	9.78	0.35

甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在 Pt 电极上的 $\ln k-1/T$ 曲线如图 5 所示, 由其直线斜率求得 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对反应活化能分别为 E_a (H₂SO₄) = 31.51 kJ·mol⁻¹, E_a (MSA) = 27.56 kJ·mol⁻¹, 表明硫酸铈(III)在电极表面的氧化反应对温度更敏感.

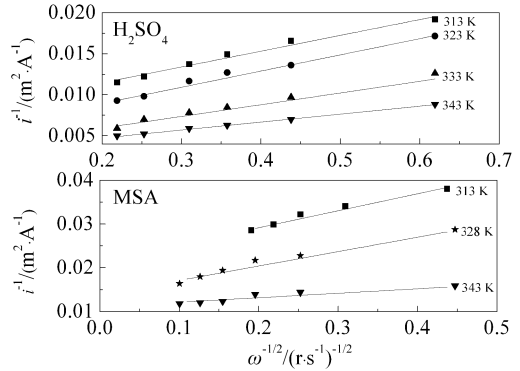


图 4 不同温度下硫酸和甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在 Pt 电极上 $i^{-1}-\omega^{-1/2}$ 曲线

Fig. 4 Plots of $i^{-1}-\omega^{-1/2}$ of Ce³⁺/Ce⁴⁺ on Pt electrode in H₂SO₄ and MSA solutions at various temperatures

表 3 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 在 Pt 电极的反应速率常数 k

Tab. 3 Reaction rate constant (k) of Ce³⁺/Ce⁴⁺ on Pt electrode in H₂SO₄ and MSA solutions

T/K	k/(10 ⁻⁵ s ⁻¹)	
	H ₂ SO ₄	MSA
313	2.72	0.97
323	4.15	—
328	—	1.50
333	6.75	—
343	7.46	1.87

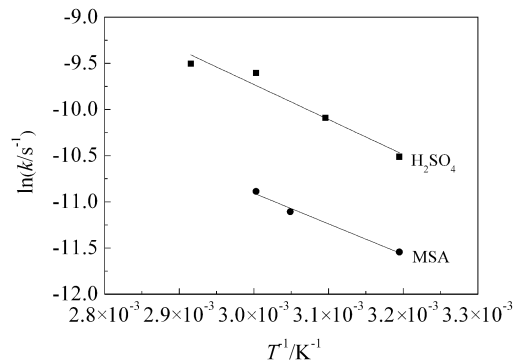


图 5 在硫酸和甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在 Pt 电极上 $\ln k-1/T$ 曲线

Fig. 5 Arrhenius Plots ($\ln k$ vs. $1/T$) for Ce³⁺/Ce⁴⁺ in H₂SO₄ and MSA solutions on Pt electrode

3 结 论

Ce³⁺/Ce⁴⁺ 在不同酸介质中的络合形态有较大差异,在硫酸介质中以 Ce⁴⁺ 的络合物为主,而在甲磺酸介质中以 Ce³⁺ 的络合物为主;硫酸铈(III)更易在电极表面氧化,Ce³⁺ 在硫酸介质中电解电流效率(>90%)^[8]高于甲磺酸(70 ~ 80%)^[10]中的电流效率;在铈盐溶解度范围内,高温较有利于反应进行;活化能研究表明硫酸铈在电极表面的氧化过程对温度变化更敏感.以上研究结果对以 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 为媒质的间接合成过程有重要参考意义.

参考文献(References):

- [1] Ma C A(马淳安). 有机电化学合成导论[M]. Beijing: Science Press, 2002: 238-242.
- [2] Tzedakis T, Savall A. Electrochemical regeneration of Ce(IV) for oxidation of *p*-methoxytoluene[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(5): 589-597.
- [3] Raju T, Basha C A. Process parameters and kinetics for the electrochemical generation of cerium(IV) methanesulphonate from cerium(III) methanesulphonate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(22): 8947-8952.
- [4] David K, Karl M, Kevin D M. Enantioselective organo-somo catalysis: The α -vinylation of aldehydes[J]. Journal of The American Chemical Society, 2008, 130(34): 11290-11291.
- [5] Kreh R P, Spotnitz R M, Lundquist J T. Mediated electrochemical synthesis of aromatic-aldehydes, ketones, and quinones using ceric methanesulfonate[J]. Journal of Organic Chemistry, 1989, 54(7): 1526-1531.
- [6] Han X Y(韩晓英), Li P(李平), Wang Y(王勇), et al. Review of the development of China rare earth[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 2010, 2: 29-30.
- [7] Perisamy M, Bhatt M V. A convenient method for the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons to quinones[J]. Synthesis, 1977, 5: 330-332.
- [8] Hu R S(胡瑞省), Liu X(刘欣), Gu D P(顾登平), et al. Indirect synthesis of *p*-methoxybenzaldehyde using Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ and Ce⁴⁺/Ce³⁺ as electrolytic medium [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2005, 19(1): 134-138.
- [9] Matheswaran M, Balaji S, Chung S J, et al. Mineralization of phenol by Ce(IV)-mediated electrochemical oxidation in methanesulphonic acid medium: A preliminary study[J]. Chemosphere, 2007, 69(2): 325-331.
- [10] Devadoss V, Basha C A, Jayaraman K. Indirect electrochemical oxidation of *p*-methoxy-toluene to *p*-methoxybenzaldehyde using ceric methanesulphonate: A scale-up study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4607-4616.
- [11] Wu Y F(吴育飞), Hu R S(胡瑞省), Liu Y X(刘彦飞). Synthesis of *o*-bromobenzaldehyde by indirect electrooxidation[J]. Journal of Hebei Normal University(Natural Science Edition)(河北师范大学学报 自然科学版), 2008, 32(2): 221-223.
- [12] Ho T L, Hall T W, Wong C M. Ceric ammonium nitrate oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons to quinone[J]. Synthesis, 1973, 4: 206.
- [13] Balaji S, Kokovkin V V, Chung S J, et al. Destruction of EDTA by mediated electrochemical oxidation process: Monitoring by continuous CO₂ measurements[J]. Water Research, 2007, 41(7): 1423-1432.
- [14] Lee J W, Chung S J, Balaji S, et al. Destruction of EDTA using Ce(IV) mediated electrochemical oxidation: A simple modeling study and experimental verification[J]. Chemosphere, 2007, 68(1): 1067-1073.
- [15] Kokovkin V V, Chung S J, Balaji S, et al. Electrochemical cell current requirements for toxic organic waste destruction in Ce(IV)-mediated electrochemical oxidation process[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(5): 749-756.
- [16] Chung S J, Balaji S, Matheswaran M, et al. Preliminary studies using hybrid mediated electrochemical oxidation (HMEO) for the removal of persistent organic pollutants (POPs)[J]. Water Science and Technology, 2007, 55(1/2): 261-266.
- [17] Randle T H, Kuhn A T. kinetics and mechanism of the cerium(III)/cerium(IV) redox reaction on a platinum electrode[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1983, 79(1): 1741-1756.
- [18] Jin S X(金世雄), Wen Q(温青). The kinetics of the anode oxidation of Ce³⁺ at Pt electrode in sulfuric acid solution[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1995, 11(8): 688-693.
- [19] Jin S X(金世雄), Wen Q(温青). Kinetics of anodic oxidation of Ce³⁺ ion in sulfuric acid at the lead dioxide electrode[J]. Chemical Research in Chinese Universities(高等学校化学学报), 1995, 16(7): 1109-1113.
- [20] Wang L(王岚), Fan M S(范明松), Peng Y(彭艺), et al. The influence of anode material and temperature on the process of anodic oxidation of Ce³⁺ ion[J]. Acta Scien-

tiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis (Science Edition)(南开大学学报 自然科学版), 1997, 30 (2): 81-86.

[21] Fang B, Iwasa S, Wei Y, et al. Study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for redox flow battery application[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(24): 3971-3976.

A Comparative Study of Ce³⁺/Ce⁴⁺ Redox Couple on Pt Electrode in Sulfuric Acid and Methanesulfonic Acid

LI Zhao-hua, CHU You-qun, MA Chun-an*

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The electrochemical oxidations of Ce³⁺ to Ce⁴⁺ on Pt rotating disk electrode (RDE) in both sulfuric acid and methanesulfonic acid (MSA) solutions were studied by using cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry. The complexing behaviors of Ce³⁺/Ce⁴⁺ were preliminarily probed and the exchange current density, diffusion coefficient, as well as reaction rate constant were obtained from Butler-Volmer equation. The activation energies of Ce³⁺ oxidation on Pt electrode in two types of acidic media, obtained from Arrhenius equation, were also compared. The results indicate that Ce³⁺ can be oxidized to Ce⁴⁺ much easier in sulfuric acid than in MSA solutions. The equilibrium potential in sulfuric acid solutions moves negatively due to the predominant complexation of Ce⁴⁺, while that in MSA solutions positively because of the predominant complexation of Ce³⁺. The larger values of activation energy for the oxidation of Ce³⁺ to Ce⁴⁺ on Pt electrode in sulfuric acid solutions suggest that the oxidation of Ce³⁺ occurs more readily and the electro-oxidation of cerous sulfate is more susceptible to temperature.

Key words: exchange current density; diffusion coefficient; rate constant; anode oxidation; activation energy