

2017-12-28

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

Jian-xin QIN

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, China; qdqinjianxin@163.com

Feng LIN

Wen-ping LIU

Chao CHEN

Meng-de REN

Recommended Citation

Jian-xin QIN, Feng LIN, Wen-ping LIU, Chao CHEN, Meng-de REN. Effect of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Interconversion on Reduction Behavior of Fe^{3+} in Acidic Electrolytes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 702-707. DOI: 10.13208/j.electrochem.161129
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/8>

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.

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)℃,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℃)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

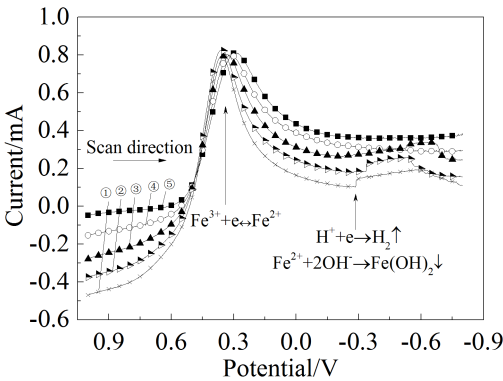


图1 [Fe]_T=1 mol·L⁻¹中不同c(Fe³⁺)/c(Fe²⁺)的线性伏安扫描曲线

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

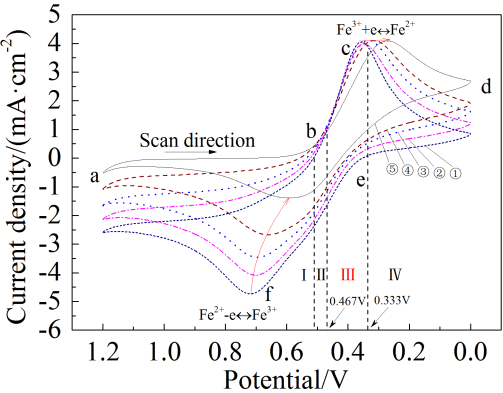


图2 不同c(Fe³⁺)/c(Fe²⁺)的循环伏安曲线

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

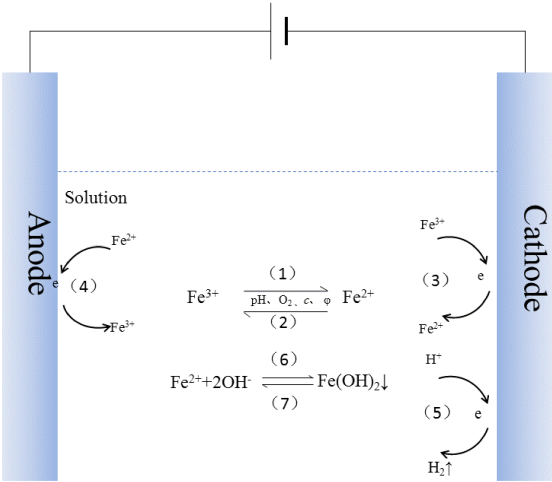


图3 溶液及电极表面离子反应

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

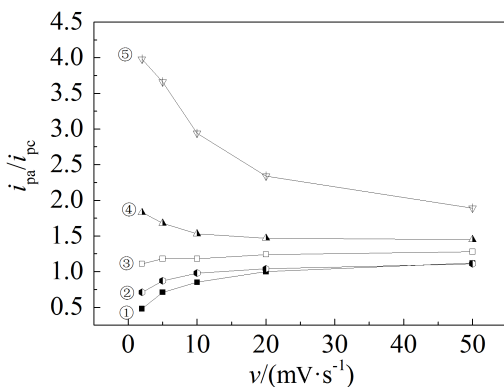


图4 五组溶液 $|i_{pa}/i_{pc}|$ 值随扫描速率的变化

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,

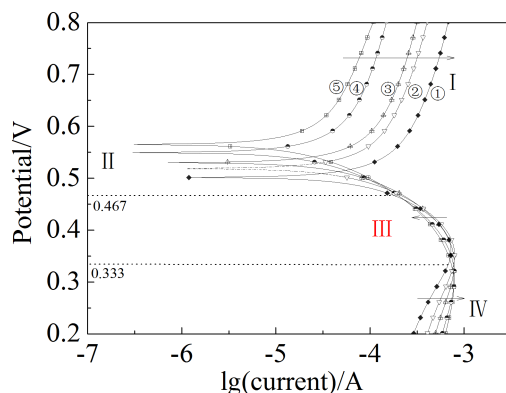


图5 极化曲线随浓度的变化

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