

2017-12-28

Electrochemical Behaviors of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Couple in a Mixed-Acid Medium of $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and H_2SO_4

Zhao-hua LI

Research and Development Department, Lingbao JinYuan ZhaoHui Copper Co., Ltd, Lingbao 472500, Henan, China; lzh0814@163.com

Jiao-long XU

Ting WU

Recommended Citation

Zhao-hua LI, Jiao-long XU, Ting WU. Electrochemical Behaviors of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Couple in a Mixed-Acid Medium of $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and H_2SO_4 [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017, 23(6): 718-723.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160827

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/10>

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.160827

Artical ID:1006-3471(2017)06-0718-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 718-723

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Ce³⁺/Ce⁴⁺电对在混酸(硫酸和甲磺酸)中的 电化学行为

李照华*, 徐蛟龙, 吴 婷

(灵宝金源朝辉铜业有限公司技术研发部, 河南 灵宝 472500)

摘要: 采用循环伏安、线性扫描、交流阻抗等技术研究了 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在混酸(硫酸与甲磺酸)中的电化学行为, 并对该体系在间接有机电合成中的应用进行了探索. 结果表明, 当硫酸和甲磺酸(MSA)浓度分别为 0.8 和 1.0 mol·L⁻¹ 时, Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对具有最佳的电化学活性. 在上述配比的混酸介质中, 铈盐的溶解度得到了大幅提高, 同时电解氧化铈(III)离子的电流效率较高(92.1%), 与纯硫酸体系中的电流效率接近(92.8%), 明显高于纯甲磺酸体系(78.5%); 该混酸介质中 Ce⁴⁺ 在氧化茴香醚生成茴香醛这一过程中也表现出很好的氧化能力.

关键词: 混酸; 电流效率; 溶解度; 电流效率

中图分类号: O646.1

文献标识码: A

间接电化学合成是一种无三废排放、绿色环保的合成技术, 多年来学者们对其进行了广泛研究. Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对具有标准电极电势高 (1.61 V(vs. NHE)), 氧化选择性好等优点^[1], 是最有前景的间接合成媒质之一, 常被用到合成芳香醛、醌类、环酮等多种有机合成中间体或者降解污染物等领域^[2-7].

以 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对为媒质的间接合成过程需要在酸性介质中进行, 其在硫酸^[5,8]、甲磺酸(MSA)^[1-2,6] 等体系中的间接电氧化反应已有较多文献报道. Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在硫酸介质中状态稳定, Ce³⁺ 离子易氧化, Ce⁴⁺ 离子在液相氧化过程中氧化选择性好, 氧化能力强, 但溶解度较低^[8-9]. Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在MSA中溶解度高^[10], 但由于 MSA 粘度较大^[11], Ce³⁺ 较难在电极上氧化. 基于以上特点, 在这两种酸介质中以 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 为媒质的间接合成技术均未实现规模应用.

Zhou 等^[11]将 MSA 和硫酸混合作为支持电解质应用在液流电池中, 发现掺入 MSA 能提高铈盐的溶解度^[11-12], 使铈液流电池的能量效率和库仑效率均比单一的酸体系更为优越, 电池循环也很稳定, 但未提供一个较佳的混酸配比以供使用, 亦没有将其应用在间接合成过程中. 马淳安课题组曾

对硫酸和甲磺酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对的电化行为进行了详细对比, 为本工作提供了研究基础^[13]. 本工作固定甲磺酸浓度, 研究了硫酸浓度对混酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对对电化行为的影响, 得到了混酸介质的最佳配比. 在该介质中媒质有较高的电化学活性与溶解度, 同时采用电解和液相氧化茴香醚两个过程对比了混酸与单一酸体系中媒质氧化的电流效率、氧化茴香醚生成茴香醛的效率. 结果表明, 该配比条件下的混酸介质较为理想, 铈盐溶解度得到大幅提高, 可以明显改善电解过程的时空产率; 同时 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在电极上电化活性较好, Ce⁴⁺ 氧化能力强, 介质弥补了单一酸介质中的缺陷, 使各自的优势得以体现, 研究结果为以 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 为媒质的间接合成的工业应用提供了实验基础.

1 实验

1.1 试剂

Ce₂(SO₄)₃·8H₂SO₄(99.7%, 国药集团化学试剂有限公司), Ce(SO₄)₂·4H₂O(99.5%, 华东医药试剂有限公司), CH₃SO₃H(99.0%, 德兴中科精细化学有限公司), 浓硫酸、环己烷、邻菲罗啉、茴香醚均为分析纯.

收稿日期: 2016-08-27, 修订日期: 2017-01-18 * 通讯作者, Tel: (86-398)8788801, E-mail: lzh0814@163.com

三门峡市科技攻关计划项目(No. 2016010108)资助

1.2 样品的制备

前人^[1]研究 MSA 介质中研究电解氧化甲磺酸铈(III)的参数时发现,电解电流效率会随 MSA 浓度的升高而降低,MSA 浓度为 1.0 mol·L⁻¹时,电流效率较高,同时能抑制铈(III)的水解,因此实验中设定甲磺酸的浓度均为 1.0 mol·L⁻¹。

电化学测试的电解液由 Ce₂(SO₄)₃·8H₂O、Ce(SO₄)₂·4H₂O、浓硫酸、CH₃SO₃H 和超纯水配制,其中 $c_{\text{Ce}^{3+}} = c_{\text{Ce}^{4+}} = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{MSA}} = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫酸浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mol·L⁻¹。

电解实验的电解液由 Ce₂(SO₄)₃·8H₂O、浓硫酸、CH₃SO₃H 和超纯水制备,其中 $c_{\text{Ce}^{3+}} = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 支持电解质分别为 1.0 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄、1.0 mol·L⁻¹ 的 MSA + 0.8 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄、1.0 mol·L⁻¹ 的 MSA。

1.3 实验方法

1) 电化学测试

三电极体系由 Pt 盘(0.1256 cm²)工作电极, Pt 片(4 cm²)对电极,饱和甘汞电极(SCE)和相应的电解液组成。实验前 Pt 盘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 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液中循环扫描 20 周(电位区间: -0.2 V ~ 1.5 V,扫速: 50 mV·s⁻¹),以获得稳定的电极表面。电化学测试所用仪器为 Ivium-stat 电化学工作站,实验过程中控制电解液温度为 313 K。

2) 电解实验

电解实验在 H 型电解槽中进行,均相离子膜(杭州千秋水处理有限公司)将阴阳极室分隔,以 Pt 片(6 cm²)为阳极,铜片(12 cm²)为阴极,控制温度为 323 K。Ce⁴⁺ 离子的浓度采用标准硫酸亚铁铵溶液进行氧化还原标定,指示剂为邻菲罗啉硫酸亚铁溶液^[10]。电解过程中以阳极的实际面积计算电解电流大小,电解时间采用下式计算:

$$t = \frac{c(\text{Ce}^{3+})V(\text{Ce}^{3+}) \times 26.8}{i} \quad (1)$$

电解结束后测定电解液中 Ce⁴⁺ 的浓度,根据式(2)计算电解过程的电流效率:

$$\eta = \frac{c_2 - c_1}{It} VF \times 100\% \quad (2)$$

其中, c_1 、 c_2 分别为电解前后溶液中 Ce⁴⁺ 的浓度(mol·L⁻¹), V 为电解液体积(L), F 为法拉第常数, I 为电解电流(A), t 为电解通电时间(s)。

3) 液相氧化实验

Ce⁴⁺ 离子氧化茴香醚的实验步骤如下:将 100 mL 已知浓度的含不同支持电解质的 Ce⁴⁺ 离子加入到 250 mL 的三口烧瓶中,辅以机械搅拌和冷凝回流装置,待温度达到 343 K 后,加入 20 mL 混有 5.6 mL 茴香醚的环己烷溶液,待黄色退去时停止加热和搅拌。冷却后,产物经分液萃取、水洗、干燥等步骤,利用 Waters 2996 HPLC 分析茴香醚的含量。

4) Ce³⁺ 的溶解度测定实验

配制 100 mL 的硫酸(1.3 mol·L⁻¹)和混酸($c_{\text{MSA}} = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液,分别向其中加入适量的硫酸亚铈(III),辅以磁力搅拌,待溶液中硫酸亚铈(III)溶解完全后,再逐次加入微量的硫酸亚铈(III),直至其不能完全溶解,分别计算两种溶液中 Ce³⁺ 的溶解度。实验过程中控制温度为 293 K。

2 结果与讨论

采用循环伏安、线性扫描、交流阻抗 3 种技术研究了 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在不同配比的混酸溶液中的电化学行为,探索出混酸溶液的最佳配比,同时考察了该混酸介质中 Ce³⁺ 在 Pt 电极上的氧化活性及 Ce⁴⁺ 在氧化茴香醚过程中的氧化能力。

2.1 循环伏安测试

图 1 表示的是硫酸浓度对混酸介质中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对电化学行为的影响,根据图 1 中数据得出氧化峰电流和起峰电位随着硫酸浓度的变化关系,如图 2 所示。可以看出,氧化峰电流密度 i_{pa} 随着硫酸浓度的升高先增大后减小,当 $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, i_{pa} 达到极大值;同时,氧化峰的起峰电位也随着硫酸浓度的升高先减小后增大,当 $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时最低。这一现象可能与溶液导电性和铈(III)的络合状态变化有关,一方面,硫酸浓度的增加提高了溶液的导电性,减少了溶液的欧姆极化,从而促进了电极反应的进行,另一方面,不同络合态的电化学行为有较大差异^[8],硫酸浓度的升高会改变溶液中 Ce³⁺ 与 SO₄²⁻ 的络合状态,对 Ce³⁺ 的氧化行为造成了影响。Fang 等^[14]认为铈(III)在硫酸溶液中有 3 种结构:Ce³⁺、CeSO₄⁺ 和 Ce(SO₄)₂⁺,其络合形态与 SO₄²⁻ 的浓度关系如图 3 所示。经分析,硫酸浓度对混酸介质中铈的电化学活性的影响可能是以下原因造成:硫酸浓度较低时,Ce³⁺、CeSO₄⁺ 是铈的主要存在形式,此时电极与铈(III)存在较大的静

电斥力;随着硫酸浓度的增加,溶液中 Ce^{3+} 与 SO_4^{2-} 形成络合物,络合物与阳极之间的斥力减少,甚至变成引力,从而促进了电极反应的进行;硫酸浓度过高时, $Ce(SO_4)_2$ 为主要的络合形式,其分子结构较大,铈(III)核难以接触电极表面失去电子,导致电化学响应降低. 总之,混酸介质中的铈(III)在电极表面氧化时,电化学活性随着硫酸浓度的增大呈现出先升高后下降的趋势, $c_{H_2SO_4} = 0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对的电化学活性最佳, 此时 Ce^{3+} 与 SO_4^{2-} 的结合方式可能是 $CeSO_4^+$.

2.2 极化曲线

为了进一步研究硫酸浓度对 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上动力学行为的影响, 实验对其在混酸溶

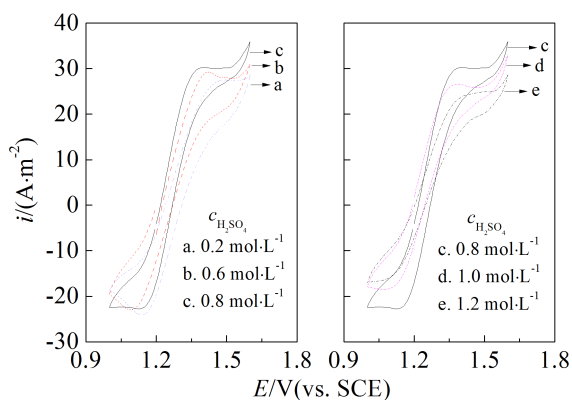


图 1 硫酸浓度对混酸介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 媒质环伏安行为的影响(扫描速率: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 1 Influence of sulfuric acid concentration ($c_{H_2SO_4}$) on cyclic voltammogram of Ce^{3+}/Ce^{4+} in a mixed acid solution

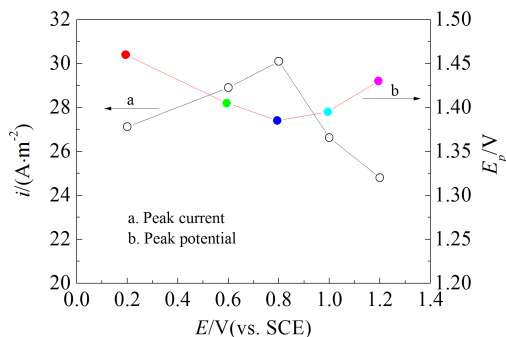


图 2 硫酸浓度对混酸介质中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 媒质峰电流和起峰电位的影响(扫描速率: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 2 Influences of $c_{H_2SO_4}$ on peak current and peak potential of Ce^{3+}/Ce^{4+} in a mixed acid solution at a scan rate of $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

液中的线性极化区进行了研究(图 4). 根据 Butler-Volmer 公式, 线性极化区的交换电流密度 i_0 可表示为:

$$i_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{i_a}{\eta_a} \tag{3}$$

式中, i_a 为极化电流, η_a 为过电位. 求得不同硫酸浓度时交换电流密度 i_0 值列于表 1.

表 1 中, 交换电流密度 i_0 随着硫酸浓度的升高逐渐增大, 表明电导率的提高促进了 Ce^{3+} 的氧化, $c_{H_2SO_4} = 0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时交换电流密度达到极值, 继而 i_0 又降低, 可能是硫酸浓度的升高导致 $Ce(SO_4)_2$ 的含量增加, 阻碍了氧化反应的进行.

2.3 交流阻抗

由 2.1 和 2.2 可知, 硫酸浓度为 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

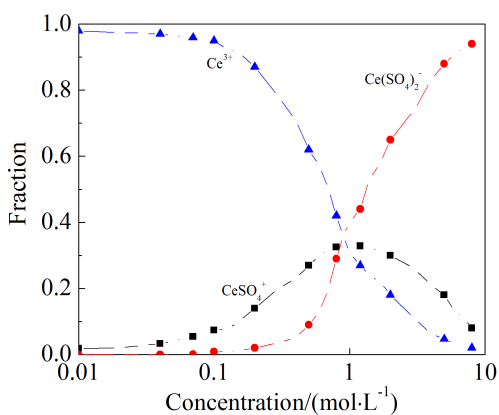


图 3 Ce^{3+} 的络合形态与 SO_4^{2-} 浓度的关系^[14]

Fig. 3 Complex ions of Ce^{3+} with SO_4^{2-} ^[14]

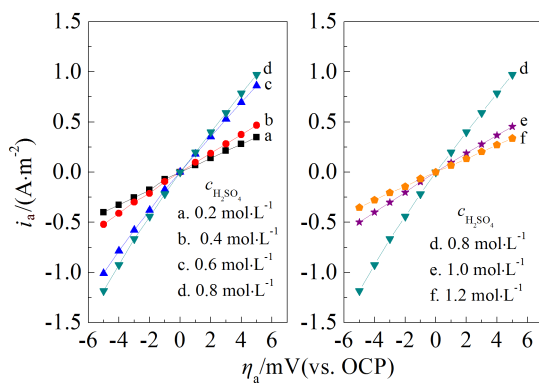


图 4 混酸溶液中硫酸浓度对 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上 $i_a-\eta_a$ 曲线的影响(扫描速率: $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 4 Influence of $c_{H_2SO_4}$ on the linear polarization region of Ce^{3+}/Ce^{4+} on Pt electrode in a mixed acid solution at a scan rate of $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

表 1 硫酸浓度对 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在 Pt 电极上交换电流密度的影响

Tab. 1 Exchange current density (*i*₀) values of Ce³⁺/Ce⁴⁺ at Pt electrode in different sulfuric acid concentrations

| <i>c</i> _{H₂SO₄} /(mol·L ⁻¹) | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 1.2 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| <i>i</i> ₀ /(A·m ⁻²) | 2.04 | 2.65 | 5.00 | 5.75 | 2.71 | 1.85 |

时,Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对有最佳电化学活性. 为进一步验证该配比的有效性, 采用动电位交流阻抗技术对其进行研究. 图 5 表示的是 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在含有 0.8 mol·L⁻¹ 硫酸的混酸溶液中的动电位交流阻抗图谱. Nyquist 图均是由一个高频区向下的半圆弧和一条低频区近似的直线构成, 高频区的半圆弧对应于 Ce³⁺ 在阳极表面氧化为 Ce⁴⁺ 的反应, 低频区反映了粒子的扩散过程. 随着电位由 1.09 V 增加到 1.39 V 时, 对应于电极表面电化学反应的高频区半圆弧先减小后增大, 当极化电位为 1.25 V 时出现最小值, 表明此时 Ce³⁺ 的阳极氧化反应最易于进行.

图 6 为 Ce³⁺ 在不同硫酸浓度的混酸溶液中反应阻抗最小时的阻抗图谱, 可以看出, 反应阻抗随硫酸浓度的升高呈现出先减小后增大的趋势, *c*_{H₂SO₄} = 0.8 mol·L⁻¹ 时最小. 内嵌图是高频区的局部放大图, 可知随着硫酸浓度的升高, 溶液电阻并没有发生明显改变, 进一步说明络合态的变化是造成 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对电化学行为差异的主要原因, 硫酸浓度为 0.8 mol·L⁻¹ 时, 电子交换速率最快.

2.4 铈(III)的溶解度

媒质的溶解度是影响间接氧化过程中时空产

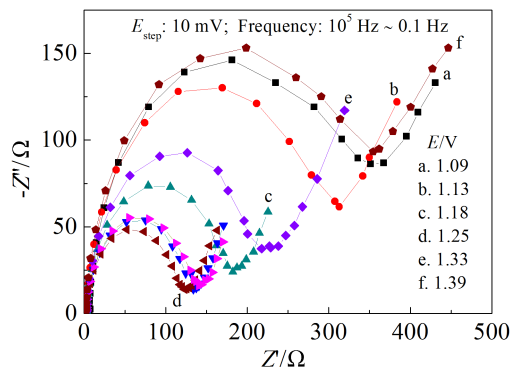


图 5 含 0.8 mol·L⁻¹ 硫酸的混酸溶液中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 电对在 Pt 电极上动电位 Nyquist 图
Fig. 5 Nyquist diagrams of Ce³⁺/Ce⁴⁺ on Pt electrode in a mixed acid solution containing 0.8 mol·L⁻¹ H₂SO₄ at various potentials

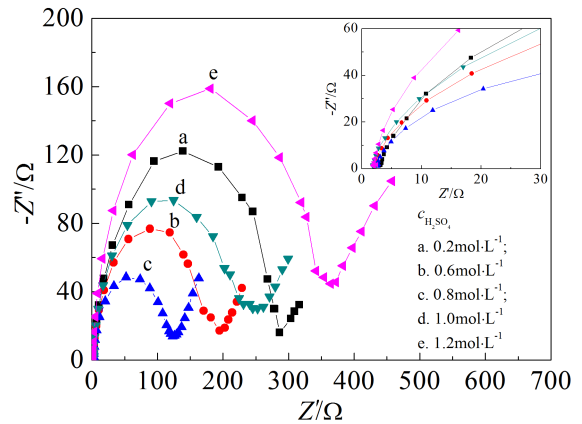


图 6 硫酸浓度对 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 在 Pt 电极上 Nyquist 图的影响
*E*_{step}: 10 mV; Frequency: 10⁵ Hz ~ 0.1 Hz
Fig. 6 Influence of *c*_{H₂SO₄} on Nyquist diagrams of Ce³⁺/Ce⁴⁺ on Pt electrode
*E*_{step}: 10 mV; Frequency: 10⁵ Hz ~ 0.1 Hz

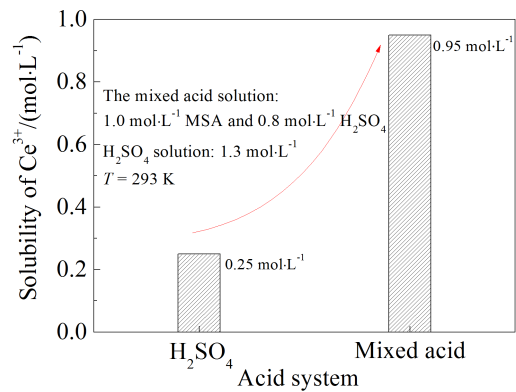


图 7 混酸与硫酸溶液中 Ce³⁺ 的溶解度
Fig. 7 Solubility of Ce³⁺ in aqueous mixed acid solution and sulfuric acid solution

率的关键因素, 将硫酸和甲磺酸混合作为支持电解质的主要就是为了提高铈盐的溶解度. 图 7 显示的是 Ce³⁺ 在相同 pH 值条件下的硫酸和甲磺酸溶液中的饱和溶解度, 可见混酸介质使硫酸铈(III)的溶解度得到明显提高, 达到了实验目的.

2.5 电解实验

图 8 表示的是在不同支持电解质体系中以 Pt

为阳极电解氧化 Ce^{3+} 的电流效率及槽压的变化。可以看出,硫酸介质中电流效率较高(92.8%),甲磺酸介质中电流效率较低(78.5%),而混酸介质中电流效率与硫酸介质接近,可以达到 92.1%,甲磺酸的掺入未使电流效率明显下降,同时槽压也较硫酸和甲磺酸低,表明混酸介质中 Ce^{3+} 具备了硫酸介质中易于电氧化的特性。

2.6 氧化茴香醚实验

实验利用 Ce^{4+} 氧化茴香醚生成茴香醛这一过程来考察酸介质对 Ce^{4+} 的氧化性能的影响。图 9 对比了 3 种介质中 Ce^{4+} 离子选择性氧化茴香醚生成茴香醛的氧化效率,可以看出甲磺酸介质中铈(IV)的氧化效率最高,混酸介质与甲磺酸接近,均比硫酸介质中氧化效率高,说明混酸介质中 Ce^{4+} 具备了甲磺酸铈(IV)氧化能力较高的优点,可以应用于间接合成茴香醛的实际应用中。

3 结 论

通过循环伏安、线性扫描、交流阻抗等方法优化了混酸介质的组成,发现 $c_{MSA} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{H_2SO_4} = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在 Pt 电极上有最佳的电化学性能。 Ce^{3+} 在混酸中的溶解度也较硫酸介质中有大幅提高,有利于提高间接合成的时空产率。电解和液相氧化茴香醚的实验证明, Ce^{3+}/Ce^{4+} 媒质在该混酸介质中的优良性能,掺入甲磺酸并未使电流效率明显下降,而是接近于硫酸铈(IV)较高的电流效率值,同时混酸介质中铈(IV)的氧化能力与甲磺酸铈(IV)接近。以上研究对以 Ce^{3+}/Ce^{4+} 为媒质的间接合成过程具有重要意义。

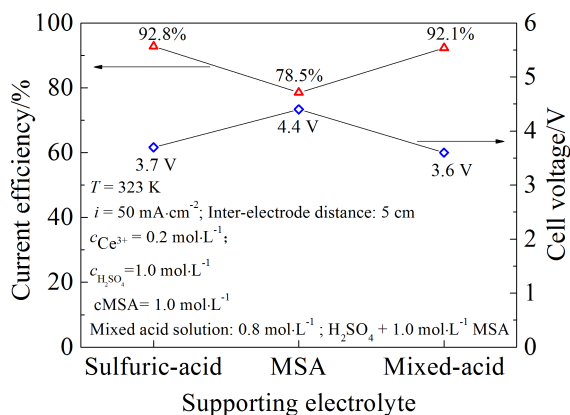


图 8 不同支持电解质中电解氧化 Ce^{3+} 的电流效率与槽压
Fig. 8 Current efficiency and cell voltage of electrooxidation of Ce^{3+} in different supporting electrolytes

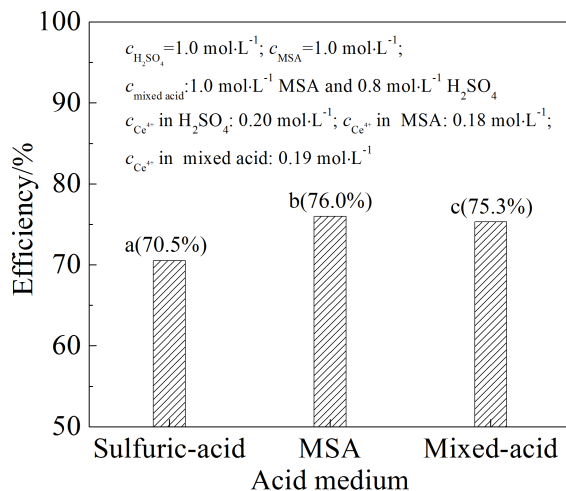


图 9 不同酸体系时 Ce^{4+} 氧化茴香醚生成茴香醛的氧化效率
Fig. 9 Oxidation efficiency of anisole to anisaldehyde by Ce^{4+} in different acid solutions

参考文献(References):

- [1] Devadoss V, Basha C A, Jayaraman K. Indirect electrochemical oxidation of *p*-methoxy-toluene to *p*-methoxy-benzaldehyde using ceric methanesulphonate: A scale-up study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4607-4616.
- [2] 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.
- [3] Ho T L, Hall T W, Wong C M. Ceric ammonium nitrate oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons to quinone[J]. Synthesis, 1973, 4: 206.
- [4] Goverdhan M, Paras N P. Regiospecific Baeyer-Villiger Oxidation of polycyclic ketones with ceric ion[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1976, 41(6): 953-956.
- [5] John H T, Sabahudin H, Yali L, et al. Oxidation, deformation, and destruction of carbon nanotubes in aqueous ceric-sulfate[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109 (4): 1400-1407.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Paulenova A, Creager S E, Navratil M J, et al. Redox potentials and kinetics of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox reaction and solubility of cerium sulfates in sulfuric acid solution [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109(2): 431-438.
- [9] Jelinek L, Wei Y Z, Mikio, K. Electro-oxidation of concentrated Ce^{3+} at carbon felt anode in nitric acid media [J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(3): 257-263.
- [10] 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.
- [11] Zhou D B, Xie Z P, Xiong F J. Study of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ redox couple in mixed-acid media ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and H_2SO_4) for redox flow battery application [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(5): 2399-2404.
- [12] Raju T, Basha C A. Electrochemical cell design and development for mediated electrochemical oxidation-Ce(III)/Ce(IV) system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 114(1/3): 55-65.
- [13] Li Z H(李照华), Chu Y Q(褚有群), Ma C A(马淳安). 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(电化学)*, 2013, 19(1): 1-5.
- [14] Fang B, Iwasa S, Wei Y, et al. A study of the Ce(III)/Ce(IV) redox couple for flow battery application [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(24): 3971-3976

Electrochemical Behaviors of $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ Couple in a Mixed Acid Medium of $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ and H_2SO_4

LI Zhao-hua*, XU Jiao-long, WU Ting

(Research and Development Department, Lingbao JinYuan ZhaoHui Copper Co., Ltd,
Lingbao 472500, Henan, China)

Abstract: In order to determine the optimum molar ratio between methanesulfonic acid (MSA) and sulfuric acid, linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to investigate the electrochemical behaviors of cerium(III)/cerium(IV) ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) couple on a Pt electrode in a mixed acid solution. Various concentrations of sulfuric acid were considered in the experiments, while the concentration of MSA was fixed at $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. It was found that the optimum concentration of sulfuric acid was $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ since the current response was the highest in the control groups and Ce^{3+} was easier to be oxidized to Ce^{4+} . In the mixed acid solution, the solubility of cerium(III) increased to $0.95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ from $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid solution. Electrolytic experiment and liquid-phase oxidation had been taken to explore the application of the mixed acid medium. The results revealed that Ce^{3+} exhibited the excellent electrochemical activity and Ce^{4+} demonstrated a stronger oxidation capacity in the mixed acid solution.

Key words: mixed acid; current efficiency; solubility; current efficiency