

Mn²⁺ 在玻碳电极上的阳极氧化机理

唐玉玲^{1,2}, 房艳¹, 房春晖¹, 周永全¹, 戈海文¹, 刘红艳^{1,2}, 杨子祥^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用三电极体系,以 Ag/AgCl 为参比电极, Ti 片为辅助电极, 用伏安法和电化学阻抗谱(EIS)研究了酸性溶液中 Mn²⁺ 在玻碳电极表面的氧化机理, 讨论了扫描速度、温度、酸度等对 Mn²⁺ 氧化电位及电流的影响。结果表明, 常温下控制 Mn²⁺ 和 H₂SO₄ 浓度, 阳极反应为 Mn²⁺ → MnOOH。当温度升高时, 由于阳极大量释放 O₂, 进而发生 4MnOOH + O₂ → 4MnO₂ + 2H₂O 反应。因此, 通常 Mn²⁺ 在 H₂SO₄ 溶液中升温电解的主要阳极反应为, Mn²⁺ → Mn⁴⁺ → Mn(OH)₄, 当温度升高至 70℃ 以上时有 Mn³⁺ 生成, 但 Mn³⁺ 不稳定发生歧化反应生成 Mn²⁺ 和 MnO₂。

关键词:伏安法; EIS; 玻碳电极; 氧化机理

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)02-0044-07

1 引言

氧化锰由于其多变的结构和特殊的物理化学性质, 以及价格低廉、环境友好、电位窗口较宽和比电容高等优点, 被广泛应用在催化^[1]、吸附^[2]和电化学^[3]等领域。此外, 氧化锰在传感^[4]、磁学^[5]和微波吸收^[6]等领域也表现出了潜在的应用价值。近些年, 氧化锰作为一种廉价的金属氧化物电极材料在电池和超级电容器方面的研究也备受关注^[7]。

氧化锰材料的合成途径包括湿法、干法和干湿法。具体分为水热法、氧化还原沉淀法、固相法、溶胶—凝胶法、电解法等, 其中电解法由于工艺简单、耗资少等优点被广泛应用^[8]。但是电解过程得到的产品很多, 为了得到高纯度的目标产物, 有必要加强电解过程中 Mn²⁺ 氧化机理研究。

目前电解 MnO₂ 的反应机理仍有争议, 且普遍认为存在两种机理^[9-10], 分别为 Mn²⁺ →

Mn³⁺ → MnOOH → MnO₂ 和 Mn²⁺ → Mn⁴⁺ → Mn(OH)₄ → MnO₂。针对这两种机理, 研究者们至今仍未给出明确的解释。本文根据 Mn-H₂O 系统电势-pH 图^[11], 结合理论研究思路, 采用三电极体系, 研究了以玻碳电极为工作电极时 MnSO₄ 酸性溶液的伏安特性, 探讨了扫描速度、酸浓度及温度对 MnSO₄-H₂SO₄ 溶液中 Mn²⁺ 阳极氧化机理的影响。

2 实验部分

2.1 试剂、设备和主要仪器

MnSO₄·H₂O (AR, 天津市凯信化学工业有限公司); H₂SO₄ (AR, 兰州裕隆气体有限责任公司); 蒸馏水 (κ < 1.0 μS/cm²), 使用前煮沸除去 CO₂。

高精度低温恒温槽 (GDH-1015W, 宁波海曙赛福实验仪器厂); 稳压电源 (YJ44, 上海沪光仪器厂); 超声波清洗器 (KH5200E, 昆山禾

收稿日期: 2014-08-12; 修回日期: 2014-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目“多聚硼酸锂溶液结构及介稳现象研究”(21373251)

作者简介: 唐玉玲 (1989-), 女, 硕士生, 主要研究方向为溶液电化学。

通信作者: 房艳。Email: fangy8@isl.ac.cn。

创超声仪器有限公司);电化学工作站(AUTO-LAB,瑞士万通中国有限公司);YSI 3200 电导仪(杭州汇尔仪器设备有限公司);Ag/AgCl 参比电极(上海仪电科学仪器股份有限公司)。玻碳电极为 $\phi 3$ mm 圆盘电极;辅助电极,截取长 5 cm,宽 1 cm 的钛片,表面打磨光滑后置于蒸馏水中,超声清洗 5 min。

2.2 玻碳电极的预处理

将直径为 3 mm 的玻碳电极先用粒度递加的金相砂纸逐级抛光至镜面,并用二次水冲洗电极表面;再依次用 1.0、0.3 μm 的 Al_2O_3 在麂皮上抛光,每次抛光后先洗去表面污物;然后移入超声水浴中清洗,每次 2~3 min,重复 3 次;最后依次用 1:1 乙醇、1:1 HNO_3 和蒸馏水超声清洗,彻底洗涤后,在 0.5~1 mol/L H_2SO_4 溶液中用循环伏安法活化。扫描范围 1.0 ~ -1.0 V,反复扫描直至达到稳定的循环伏安图为止。

2.3 电导率和 pH 值测定

溶液 pH 值均采用 Orion 310P-01 pH meter(Thermo, USA)型 pH 计测量,整个测量过程

的实验误差 <0.5%;溶液电导率采用铂黑电极(电极常数 1.000),在 YSI 3200 benchtop 电导仪(YSI, USA)上测量,两次测量的实验误差为 0.03%。

2.4 电化学测试

采用三电极体系,以 Ag/AgCl 为参比电极, Ti 片为辅助电极,用电化学工作站(AUTO-LAB, PGSTAT 128N)测量 Mn^{2+} 在玻碳电极上的循环伏安特性,线性扫描电势及电化学阻抗谱(EIS)。其中循环伏安曲线和线性扫描电势均在 0.7~1.8 V 间测量,阻抗谱测试的交流激励信号幅值为 10 mV,频率区间为 100 kHz ~ 0.01 Hz。

3 结果与讨论

3.1 MnSO_4 浓度、pH 及温度对电导率的影响

为更好地选择电解实验条件,测量了不同 pH、浓度和温度下 $\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的电导率,所得数据见表 1。

表 1 不同酸度、浓度和温度下 $\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的电导率

Table 1 Conductivity of $\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at different pH, concentration and temperature

A	pH	-0.2	0.2	1.2	2.2	3.2
	$\kappa/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	168.7	100.5	57.25	52.29	61.94
B	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
	$\kappa/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	9.424	20.98	34.36	41.67	47.00
	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9
	$\kappa/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	51.46	57.09	60.66	61.94	59.18
C	$t/^\circ\text{C}$	25	50	75	90	
	$\kappa/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	195.6	228.1	238.7	254.7	

注:A 为 25 $^\circ\text{C}$, MnSO_4 浓度为 1.7 mol/L 时不同酸度下的电导率;B 为 25 $^\circ\text{C}$, pH = 3.5 时不同 MnSO_4 浓度电导率;C 为 pH = -0.2, MnSO_4 浓度为 1.7 mol/L 时不同温度下的电导率。

由表 1 可看出电导率随着 MnSO_4 溶液浓度的增加呈增大趋势,随着温度的增加也呈增大趋势,而随着 pH 值的增大呈减小趋势。当 MnSO_4 浓度达 1.7 mol/L 时,电导率为 61.94 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 达到最大值;当 pH = -0.024

时,电导率 168.7 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 为最大值;温度为 90 $^\circ\text{C}$ 时,电导率达 254.7 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 为最大值。且由表 1 可知,温度和 pH 值对电导率的影响比浓度对电导率的影响大。鉴于电导率越大电解电流效率越高,可推测 $\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系

中较理想的电解条件为, MnSO_4 浓度 1.7 mol/L , $\text{pH} = -0.024$ (即 H_2SO_4 浓度 0.8 mol/L 时配制的 MnSO_4 溶液), 温度 90°C , 与文献^[12]报道的温度范围一致。

3.2 Mn^{2+} 在玻碳电极上的循环伏安行为

图 1 为 0.1 V/s 扫速时, H_2SO_4 溶液及 $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中 Mn^{2+} 在玻碳电极表面的循环伏安曲线(CV)。由图 1 可看出, 单一 H_2SO_4 溶液, 无论是浓酸 8.42 mol/L H_2SO_4 还是稀酸 0.8 mol/L H_2SO_4 中, 均没有峰出现, 且稀酸中当电势达 1.4 V 时电流逐渐增加, 浓酸中电势达 1.5 V 时电流逐渐增加, 这可能是水发生电解反应产生的微弱电流。当向 H_2SO_4 溶液中加入 MnSO_4 时, 稀酸中电势为 1.2 V 时电流迅速增加且有氧化峰出现, 浓酸中电势为 1.4 V 时电流迅速增加且有氧化峰出现, 说明 Mn^{2+} 在玻碳电极表面发生了不同的氧化还原反应, 证明用玻碳电极研究 Mn^{2+} 的电化学氧化机理是合适的。

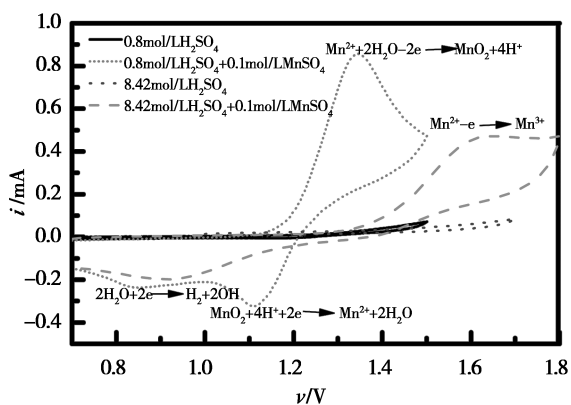


图 1 H_2SO_4 溶液及 $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中 Mn^{2+} 在玻碳电极表面的循环伏安曲线

Fig. 1 The cyclic voltammetry curves of Mn^{2+} on glassy carbon in the solution of H_2SO_4 and $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$

3.3 EIS 分析氧化机理

电化学阻抗谱(EIS)是一种很有用的研究电化学性能的技术。由文献^[13]可知, 浓酸 8.42 mol/L H_2SO_4 中 Mn^{2+} 的阳极反应机理已

明确, 即为 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 的反应。为进一步确定低酸 0.8 mol/L H_2SO_4 中 Mn^{2+} 电极反应机理, 我们绘制了其阻抗图, 如图 2 所示。由图 2 可看出该溶液体系有明显两个时间常数特征, 高频区和低频区各一个, 将 Nyquist 图进行拟合得到等效电路图, 相应的描述码(CDC)为 $R(RQ)(RQ)W$, 拟合系数 $\chi^2 = 0.049657$ 。等效电路图中, 高频容抗弧可认为阳极氧化电极反应 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, 低频容抗弧则可认为阳极放 O_2 反应。 R_s 代表 $\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的总电阻, 包括电荷传递电阻, 界面接触电阻等; R_p 和 CPE 并联分别对应阳极的两个反应, 其中 R_p 表示极化电阻, CPE 代表电极上所形成的双电层充电过程, 这主要由离子吸附和脱附过程中产生非法拉第电流引起; W 为韦伯(Warburg)阻抗, 表示离子的扩散过程, Nyquist 图证明了 0.8 mol/L H_2SO_4 阳极存在 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 的反应。

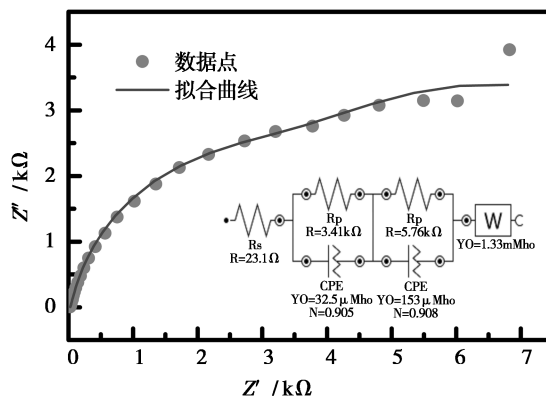


图 2 0.8 mol/L H_2SO_4 和 0.5 mol/L MnSO_4 混合溶液的 EIS 图及其等效电路

Fig. 2 The equivalent circuit and EIS diagrams in the mixed solution of 0.8 mol/L H_2SO_4 and 0.5 mol/L MnSO_4

3.4 扫描速度的影响

在 0.8 mol/L H_2SO_4 的溶液中, 分别测量了 0.5 mol/L 和 1.7 mol/L MnSO_4 溶液在玻碳电极上的线性扫描电势伏安(LSV)特性, 其峰值电位、电流和扫描速度如表 2 所示。

表 2 0.8 mol/L H₂SO₄ 中,1.7 mol/L 和 0.5 mol/L Mn²⁺ 溶液在不同扫描速度下 CV 曲线的峰电位和峰电流

Table 2 The peak current and potential of 1.7 mol/L MnSO₄ and 0.5 mol/L MnSO₄ at different scan rates in 0.8 mol/L H₂SO₄

$v/(V \cdot s^{-1})$	E_p/V	i_p/mA	E_p/V	i_p/mA
	0.5 mol/L		1.7 mol/L	
0.005	1.245	0.232	1.247	0.258
0.01	1.262	0.231	1.276	0.302
0.05	1.318	0.308	1.342	0.486
0.1	1.335	0.377	1.374	0.630
0.5	1.349	0.586	1.525	1.260

由表 2 可知,当扫速分别为 0.005 V/s、0.01 V/s、0.05 V/s、0.1 V/s、0.5 V/s 时,0.5 mol/L 的 Mn²⁺ 在玻碳电极上的氧化电位分别为 1.245 V、1.262 V、1.318 V、1.335 V、1.349 V;1.7 mol/L 的 Mn²⁺ 在玻碳电极上的氧化电位分别为 1.247 V、1.276 V、1.342 V、1.374 V、1.525 V,即 Mn²⁺ 在玻碳电极上的氧化电位随着扫描速度的增大逐渐增大。

根据 Randles – Sevcik 方程,

$$i_p = 0.446 \ 3nFA \left(\frac{RT}{nF}\right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} c_{\text{分析物}},$$

稀酸 0.8 mol/L H₂SO₄ 中,峰电流 i_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 成正比,峰电流(i_p)的表达式如上式所示。图 3(a)表明实验电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 线性关系比较好,证实了稀酸中 Mn²⁺ 在玻碳电极上的氧化反应为扩散控制。同样我们研究了浓酸 8.42 mol/L H₂SO₄ 和 0.1 mol/L MnSO₄ 混合溶液中反应电流与扫描速度的关系,如图 3(b)所示,反应电流随着扫描速度的增加而增大,表明浓酸中 Mn²⁺ 在玻碳电极上的氧化反应可能为电子转移控制。

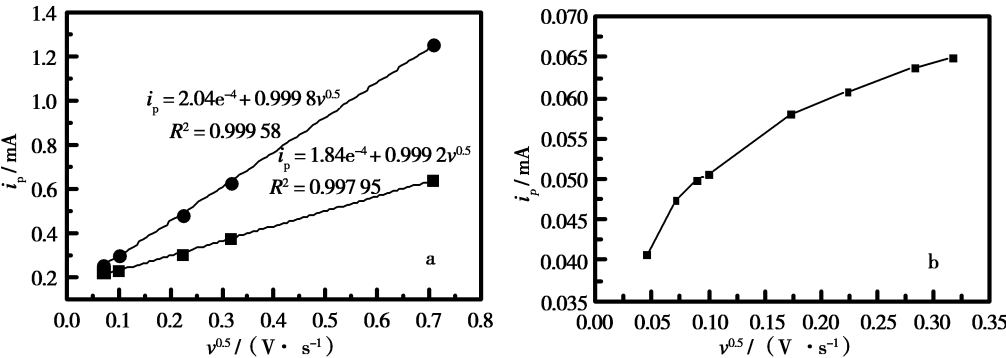


图 3 (a) 0.8 mol/L H₂SO₄ 溶液中峰电流(i_p)与扫描速度的关系 (●1.7 mol·L⁻¹ MnSO₄; ■0.5 mol·L⁻¹ MnSO₄); (b) 8.42 mol/L H₂SO₄ 和 0.1 mol/L MnSO₄ 混合溶液中峰电流(i_p)与扫描速度的关系

Fig. 3 (a) The relationship between peak current and the scan rate in 0.8 mol/L H₂SO₄ (●1.7 mol·L⁻¹ MnSO₄; ■0.5 mol·L⁻¹ MnSO₄); (b) The relationship between peak current and the scan rate in the mixed solution of 8.42 mol/L H₂SO₄ and 0.1 mol/L MnSO₄

3.5 不同酸度溶液中 Mn²⁺ 浓度对氧化过程的影响

1) 浓酸条件下峰值电流与 Mn²⁺ 初始浓度的定量线性关系 MnSO₄ 在高浓度 H₂SO₄ 中的溶解度很小,且 Mn³⁺ 在高浓度硫酸(4 ~

10 mol/L) 中能稳定存在^[14], 我们对浓酸 8.42 mol/L H₂SO₄ 与 Mn²⁺ 混合溶液进行线性电势扫描伏安测试和电解实验。图 4(a) 为 8.42 mol/L H₂SO₄ 中不同浓度 MnSO₄ 溶液的 LSV 曲线,可以看出 Mn²⁺ 在玻碳电极上的氧化峰电位在 1.5 ~ 1.6 V 之间,其氧化峰电位基本

保持不变,查标准电极电势得对应的氧化电极反应为 $\text{Mn}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, 其标准电极电势为 1.541 5 V, 这与滕雅娣^[13] 等研究结果一致。另外, 图中还看出在 8.42 mol/L H_2SO_4 中, Mn^{2+} 的浓度对 Mn^{2+} 在玻碳电极上的氧化峰电

位几乎无影响,其氧化峰电流随着 Mn^{2+} 浓度的增加逐渐增大。图 4(b) 为 Mn^{2+} 在玻碳电极上的峰值电流与 Mn^{2+} 初始浓度的关系,表明在 0.02 ~ 0.1 mol/L MnSO_4 溶液中存在很好的线性关系。

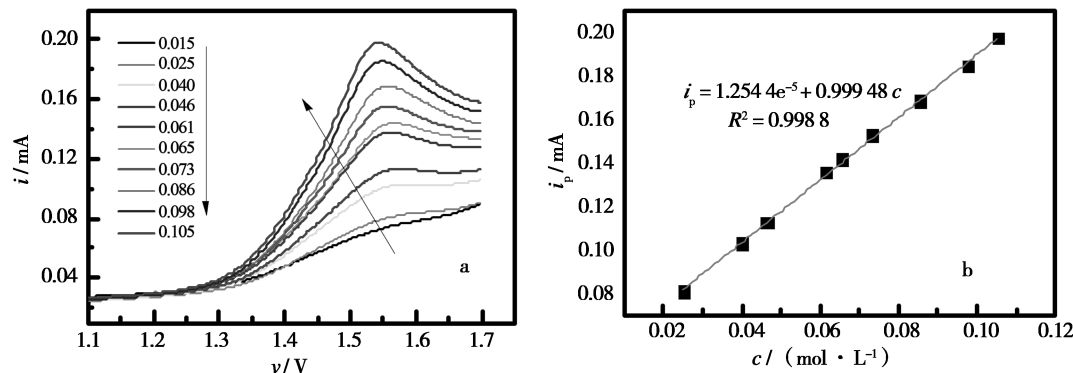


图 4 (a) 为 8.42 mol/L H_2SO_4 中不同浓度 Mn^{2+} 溶液 LSV 曲线; (b) 为 (a) 图中的峰值电流与 Mn^{2+} 初始浓度的关系

Fig. 4 (a) The LSV curves at different Mn^{2+} concentrations on the glassy carbon electrode in 8.42 mol/L H_2SO_4 , (b) The relationship between peak current and the initial concentration of Mn^{2+} in figure 4 (a)

2) 稀酸条件下峰值电流与 Mn^{2+} 初始浓度的非线性关系 图 5(a) 为 0.8 mol/L H_2SO_4 中不同浓度 MnSO_4 溶液的 LSV 曲线, 可看出低酸 0.8 mol/L H_2SO_4 中 Mn^{2+} 在玻碳电极上的氧化峰电位在 1.3 V 左右, 其氧化峰电位基本保持不变, 查标准电极电势得对应的氧化电极反应为 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 标准电极电势为 1.224 V。图 5(b) 为峰值电流与 Mn^{2+}

初始浓度的非线性关系曲线, 表明峰值电流随着 Mn^{2+} 初始浓度的增大逐渐增大, 且增大速率逐渐趋向平缓。这是由于随着 Mn^{2+} 浓度的增大, 在 MnSO_4 - H_2SO_4 溶液中阳极析出的 O_2 增多, 在电极和电解液的界面上形成气泡帘, 使电极的活性面积逐渐减少, 电化学极化发生变化^[15], 从而使反应电流逐渐趋向平缓。

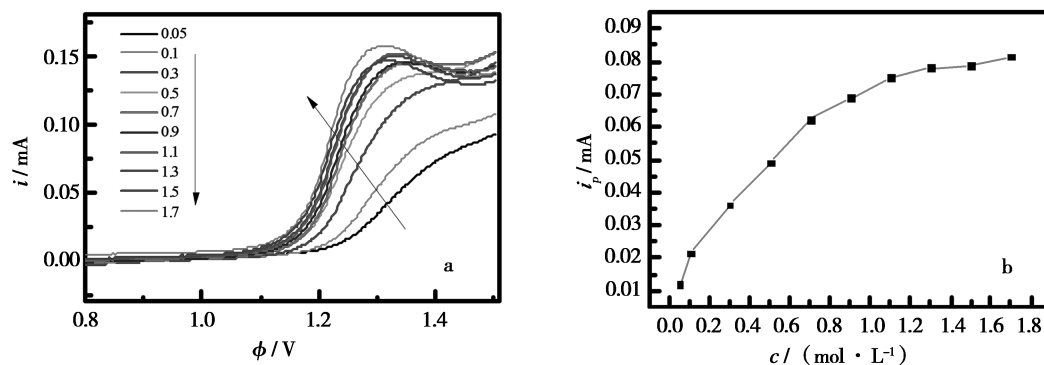


图 5 (a) 0.8 mol/L H_2SO_4 中不同浓度 Mn^{2+} 溶液在玻碳电极上的 LSV 曲线; (b) 峰值电流与 Mn^{2+} 初始浓度的关系曲线

Fig. 5 (a) The LSV curves of different Mn^{2+} concentrations on glassy carbon in 0.8 mol/L H_2SO_4 , (b) The relationship between peak current and the initial concentration of Mn^{2+} in Figure. 5(a)

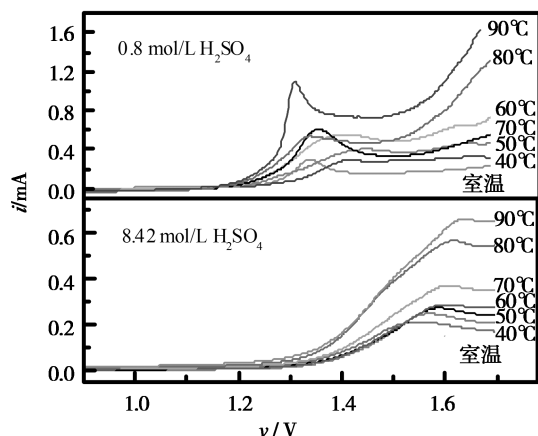


图6 0.8 mol/L H_2SO_4 和 8.42 mol/L H_2SO_4 与 0.1 mol/L MnSO_4 混合溶液中 Mn^{2+} 在玻碳电极上的 LSV 曲线

Fig. 6 The LSV curves of Mn^{2+} at glassy carbon under different temperatures in 0.8mol/L H_2SO_4 and 0.1 mol/L MnSO_4 , 8.42 mol/L H_2SO_4 and 0.1 mol/L MnSO_4 , respectively

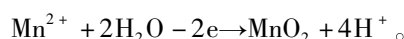
3.6 温度对 Mn^{2+} 氧化机理的影响

图6为不同温度下,0.8 mol/L H_2SO_4 和 8.42 mol/L H_2SO_4 与 0.1 mol/L MnSO_4 混合溶液中 Mn^{2+} 在玻碳电极上的 LSV 曲线。此图表明 Mn^{2+} 在玻碳电极上的氧化峰电流随着温度的升高逐渐增大,高温对电解有利。稀酸 0.8 mol/L H_2SO_4 中,随着温度的升高,氧化电位在 1.3 V 左右一直有峰存在,此峰对应 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 的变化,说明温度对 Mn^{4+} 的稳定性影响不大;当温度升高到 50 °C 和 60 °C 时,在 1.6 V 时有峰出现,对应于 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 的变化;温度升高至 70 °C 和 70 °C 以上时,此峰消失,说明稀酸中 Mn^{3+} 在高温时不稳定。但是,在浓酸 8.42 mol/L H_2SO_4 中, Mn^{2+} 的氧化峰电位一直都稳定在 1.6 V 左右,说明浓酸 8.42 mol/L H_2SO_4 中温度对 Mn^{3+} 的稳定性无影响。当在此条件下常温电解时,溶液呈紫红色,无沉淀析出。将电解后的溶液置于 90 °C 的高温水浴中,溶液基本无变化;但当将电解后的溶液置于 90 °C 的高温水浴中继续电解时,在阳极电极上有黑色沉淀析出,说明浓酸 8.42 mol/L H_2SO_4 中只有在高温电解时才可能

有 MnO_2 析出。这是由于在高温电解过程中阳极大量释放 O_2 ,使得阳极区周围部分 Mn^{3+} 被氧化成 Mn^{4+} 后与 O_2 反应生成 MnO_2 。

4 结 论

本文通过考察反应电流 i_p 与扫描速度 ν 的关系,确定了稀酸 0.8 mol/L H_2SO_4 中 Mn^{2+} 在玻碳电极上的氧化反应为扩散控制,阳极反应为,



浓酸 8.42 mol/L H_2SO_4 中 Mn^{2+} 在玻碳电极上的氧化反应为电子转移控制,阳极反应为, $\text{Mn}^{2+} - \text{e} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 。

参考文献:

- [1] Takashima T, Hashimoto K, Nakamura R. Mechanisms of pH - dependent activity for water oxidation to molecular oxygen by MnO_2 electrocatalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(3):1519 - 1527.
- [2] Lisha K P, Maliyekkal S M, Pradeep T. Manganese dioxide nanowhiskers: A potential adsorbent for the removal of Hg (II) from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(2):432 - 439.
- [3] Wang Y, Cao G. Developments in nanostructured cathode materials for high - performance lithium - ion batteries[J]. Advanced Materials, 2008, 20(12):2251 - 2269.
- [4] Martinez M T, Lima A S, Bocchi N, et al. Voltammetric performance and application of a sensor for sodium ions constructed with layered birnessitetype manganese oxide[J]. Talanta, 2009, 80(2):519 - 525.
- [5] Ge J, Zhuo L, Yang F, et al. One-dimensional hierarchical layered KxMnO_2 ($x < 0.3$) nanoarchitectures: Synthesis, characterization, and their magnetic properties[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(36):17854 - 17859.
- [6] Zhou M, Zhang X, Wei J, et al. Morphology-controlled synthesis and novel microwave absorption properties of hollow urchinlike $\alpha\text{-MnO}_2$ nanostructures[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(5):1398 - 1402.
- [7] 陈野,张春霞,舒畅,等. 低温熔盐法制备 MnO_2 及其电容性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(2):261 - 263.
- [8] 张成金. 电解二氧化锰制备技术的研究现状及展望[J]. 四川化工, 2011, 14(2):12 - 14.
- [9] Cartwright A, Paul R L, Schumm B, et al. Manganese Dioxide Symp[C]//Proceedings of the MnO_2 Symposium, Tokyo I C, MnO_2 Sample office, 1980.

- [10] Paul R L, Cartwright A. The mechanism of the deposition of manganese dioxide Part II Electrode impedance studies [J]. *Electroanalytical Chemistry*, 1986, 201 (1): 113 – 122.
- [11] 龚本筠. Mn – H₂O 系统电势 – pH 图及应用[J]. 西安矿业学院学报, 1990, 4: 88 – 96.
- [12] Abbas H, Nasser S A. Hydroxyl as a defect of the manganese dioxide lattice and its applications to the dry cell battery[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 58: 15 – 21.
- [13] 滕雅娣, 孔祥文, 燕利兴. 硫酸锰均相电解氧化反应的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 1998, 12(2): 127 – 131.
- [14] 杨雁泽, 王荔, 河涌. 电极材料中锰的分析方法[J]. 电源技术, 2002, 26: 256 – 257.
- [15] 陈海燕, 向庆, 吴进芳, 等. 温度对电解二氧化锰工艺影响的研究[J]. 中国锰矿, 2010, 28(2): 32 – 35.

Electrochemical Oxidation Mechanism of Mn²⁺ on Glassy Carbon

TANG Yu-ling^{1,2}, FANG Yan¹, FANG Chun-hui¹, ZHOU Yong-quan¹, GE Hai-wen,
LIU Hong-yan^{1,2}, YANG Zi-yang^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In acid solution, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the voltammetry with a three-electrode system with Ag/AgCl as the reference electrode, glassy carbon as the working electrode and titanium as the auxiliary electrode were used to study the electrochemical oxidation mechanism of Mn²⁺ on glassy carbon, elucidating scanning rate, temperature and acidity how to effect the peak current and oxidation potential of Mn²⁺. The results indicated that controlling the concentration of Mn²⁺ and H₂SO₄ at ambient temperature can generate a anode reaction: Mn²⁺ → MnOOH. Amounts of O₂ were released around anode by rising the reaction temperature and further a reaction was taken place, 4MnOOH + O₂ → 4MnO₂ + 2H₂O. Therefore, when Mn²⁺ in H₂SO₄ solution were electrolyzed with increasing temperature, then the main reaction is Mn²⁺ → Mn⁴⁺ → Mn(OH)₄. Mn³⁺ is generated when the temperature above 70 °C, but Mn³⁺ had unstability and transformed Mn²⁺ and MnO₂ by disproportionation reaction.

Key words: Voltammetry; EIS; Glassy carbon; Oxidation mechanism

《盐湖研究》征集合作办刊单位的启事

《盐湖研究》在各界朋友精心呵护下,如今已成长为颇具影响力的专业学术宣传交流平台,依据这一期刊平台为各类专业人员和机构赢得了应有的声誉,同时本刊也受到各级主管单位的认可。为进一步拓展《盐湖研究》期刊学术宣传交流平台的作用,发挥期刊多年形成的品牌优势,创新办刊模式,根据《期刊出版管理规定》及其他法律、法规的规定,在平等互利、协商一致的基础上,现面向盐湖资源领域相关机构征集合作办刊单位,共同将这一期刊平台做大做强。

合作可采取三种模式:一般协办、理事协办和常务理事协办。《盐湖研究》编辑部根据不同模式提供相应价值的服务,以协议方式确定双方权利责任,有意向的单位可以依据各自的需求灵活选择相应的合作模式;同时本刊也诚邀相关企业、高校、科研院所在本刊刊登广告,本刊广告经营许可证号为:6300004000195,联系电话:0971 – 6301683。

《盐湖研究》编辑部