

碳糊电极循环伏安法测定 γ -和 β -二氧化锰物相^①

郑冠群^② 许国镇

中国地质大学 北京 100083

杨华铨

北京大学化学系 100871

摘要 利用碳糊电极循环伏安法对 γ - MnO_2 和 β - MnO_2 进行了定量分析,相对于200.0mg碳粉的线性范围分别为 γ - MnO_2 9.13~45.6mg; β - MnO_2 4.56~36.5mg,在线性范围内测量7次,其RSD分别为0.59%~5.28%和0%~5.72%。同时对 γ - MnO_2 和 β - MnO_2 的混合试样及湘潭电解二氧化锰也进行了定量测定,其平均相对误差分别为2.01%~12.4%和1.96%~7.52%。该方法进行物相分析,具有简便、快速、灵敏、经济和不经化学分离等特点。

关键词 循环伏安法 碳糊电极 二氧化锰 物相分析

作为固体电极之一的碳糊电极,其应用愈来愈广泛^[1,2]。但目前尚未见到用碳糊电极循环伏安法测定不同物相的 MnO_2 混合物中单个物相的报道。Chouaib F等^[3]用该方法研究过 γ -和 β - MnO_2 的还原机理。杨华铨等^[4]利用碳粉粉体电极循环伏安法研究过 γ -和 β - MnO_2 以及国内一些天然锰粉的还原机理。Brainina等^[5]详细讨论了碳糊电极反应类型及定量分析基础。

由于 γ -和 β - MnO_2 是 MnO_2 的两种主要物相,它们在结构、晶形、电化学活性方面均不同。在锰电池中, γ - MnO_2 是电化学活性的,而添加适量的 β - MnO_2 则可以改善电池的放电性能。因此,两相的测定对电池工业及实验室研究都有一定意义。

参考上述文献,本文设计了碳糊电极。它是由一定量的研究物相、碳粉(200.0mg)、粘合剂(140 μl 7mol/L KOH溶液)组成。以碳糊电极为工作电极,铂电极为辅助电极, Hg/HgO电极为参考电极(全文中的电位均相对于Hg/HgO电极)。此三电极体系在+0.60

~-1.30V内以1.00mV/s的扫描速度进行扫描(电解质溶液为7mol/L KOH溶液),从而实现了 γ - MnO_2 和 β - MnO_2 的物相分析。

1 标样、试样及主要仪器

γ - MnO_2 标样 东洋曹达电解二氧化锰, MnO_2 91.50%, H_2O 1.78%, 320目,由北京电池厂提供。

β - MnO_2 标样 将东洋曹达电解二氧化锰在350℃下煅烧36h,冷却后经X射线衍射分析确定为 β - MnO_2 , 320目。

混合试样 由一定量 γ - MnO_2 和 β - MnO_2 标样经人工混合均匀制成。

502 SL信号发生器(N. F. CIRCUIT DESIGN BLOCK CO. LTD.)。

2 碳糊电极

碳糊电极结构参见图1,电极高60mm,由聚四氟乙烯材料制成。

3 循环伏安图及工作曲线

① 本文为1991届硕士研究生郑冠群论文的一部分。

② 郑冠群 现在上海庄臣有限公司北京办事处工作。许国镇 男,教授,主要从事价态分析、物相分析和矿产资源综合利用研究。杨华铨 女,副教授,主要从事电池和电极材料研究。

3.1 γ - MnO_2 循环伏安图及工作曲线

在测定 γ - MnO_2 的线性范围时,碳糊电极中的研究物是 4.56~91.3mg 的 γ - MnO_2 标样。图 2 是碳糊电极中未加研究物的伏安曲线,即为此方法在电位扫描范围内产生的空白电流值。

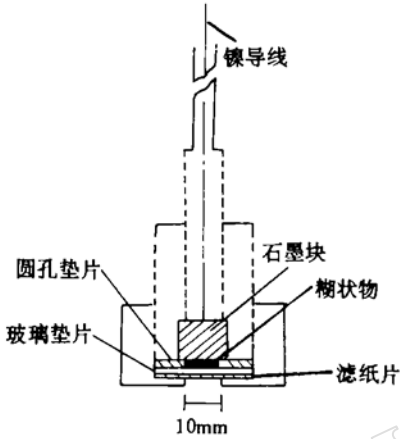


图 1 碳糊电极剖面

图中虚线表示螺纹

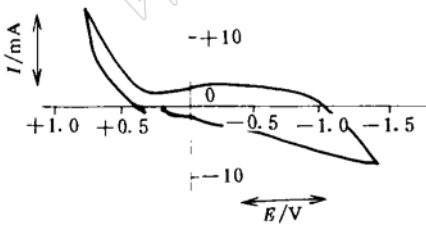


图 2 空白循环伏安曲线

扫描速度 1.00mV/s

对不同量的 γ - MnO_2 作为研究物作了一系列的多次重复测定,测得其线性范围为 9.13~45.6mg。扣除空白的电流的平均峰电流值、峰电位值和相对标准偏差汇列于表 1。 γ - MnO_2 的伏安曲线有两个还原峰,其峰电位随着 γ - MnO_2 量的不同发生变化,典型的伏安曲线如图 3 所示。

对表 1 中的 γ - MnO_2 量及对应的两个扣除空白电流的平均还原峰电流值分别作线性回归分析,回归方程分别为:

$$Y_1 = 3.98 + 0.876X_1 \text{ 和 } Y_2 = 3.55 + 1.01X_2$$

两个还原峰工作曲线的线性相关系数分别为: $r_1 = 0.995, r_2 = 0.979$ 。

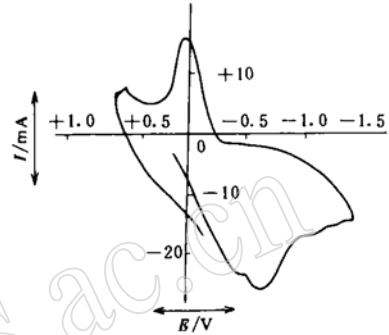


图 3 γ - MnO_2 循环伏安曲线

γ - MnO_2 为 18.3mg

3.2 β - MnO_2 循环伏安图及工作曲线

测定 β - MnO_2 的线性范围的条件及研究物量与 γ - MnO_2 相同。测量结果列于表 2。但 β - MnO_2 只有一个还原峰,起峰前电流平稳(见图 4)。

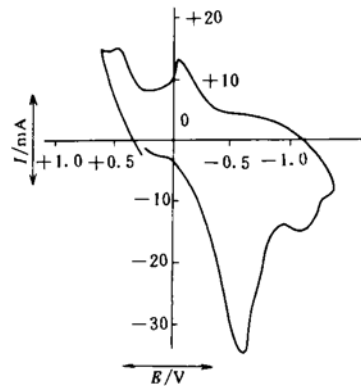


图 4 β - MnO_2 循环伏安曲线

β - MnO_2 为 18.3mg

表 1 γ - MnO_2 线性测量及精密度

序号	γ - MnO_2 量 (mg)	第 1 还原峰			第 2 还原峰		
		\bar{I} (mA) (n=7)	RSD(%)	电位(V)	\bar{I} (mA) (n=7)	RSD(%)	电位(V)
1	9.13	11.8	5.28	-0.25	13.2	4.38	-0.50
2	12.2	15.0	3.33	-0.25	16.2	1.79	-0.50
3	15.2	17.6	1.64	-0.30	19.2	2.10	-0.55
4	18.3	19.7	1.18	-0.40	21.5	1.27	-0.60
5	22.8	23.8	1.35	-0.40	25.8	1.12	-0.60
6	30.4	29.8	2.56	-0.40	33.3	3.46	-0.60
7	36.5	37.0	2.70	-0.50	42.7	1.79	-0.75
8	45.6	43.8	1.14	-0.55	49.0	0.59	-0.80

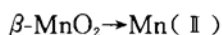
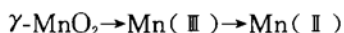
表 2 β - MnO_2 线性测量及精密度

数据项目	β - MnO_2 量(mg)							
	4.56	9.13	12.2	15.2	18.3	22.8	30.4	36.5
还原峰 \bar{I} (mA, n=7)	15.3	21.0	25.5	30.0	33.5	39.0	48.0	57.0
RSD(%)	1.83	5.72	1.96	2.12	1.80	1.27	2.08	0.0
峰电位(V)	-0.50	-0.55	-0.60	-0.60	-0.60	-0.70	-0.75	-0.85

对表 2 中的数据进行线性回归分析,其方程为: $Y=9.68+1.29X$

线性相关系数为: $r=0.992$ 。

从得到的 γ -和 β - MnO_2 的循环伏安曲线中的还原峰的位置及数量看,与文献^[2,4]吻合。其反应机理为: γ - MnO_2 经过两步还原成 $Mn(II)$; β - MnO_2 一步还原成 $Mn(II)$ 。即:



由于它们的伏安曲线中还原峰与氧化峰是一一对应,故 MnO_2 的电化学反应属不可逆反应,且中间产物和最后产物均是稳定的。

3.3 试样分析

进行了 γ - MnO_2 和 β - MnO_2 混合试样以及湘潭电解二氧化锰的测定。在试样测定中,除了改变碳糊电极中研究物外,其它实验条件均不变。另外,只记录了与定量有关的还原峰区域的伏安曲线。

图 5 是混合试样的典型伏安曲线,图中的 A 即为混合试样中 β - MnO_2 的峰电流值与 γ - MnO_2 的第 2 还原峰电流值和第 1 还原峰电流值之差 $\Delta I_P (=I_{P_2} - I_{P_1})$ 的和:

$$A = I_{\beta} + \Delta I_P$$

$$\text{即: } I_{\beta} = A - \Delta I_P \quad (1)$$

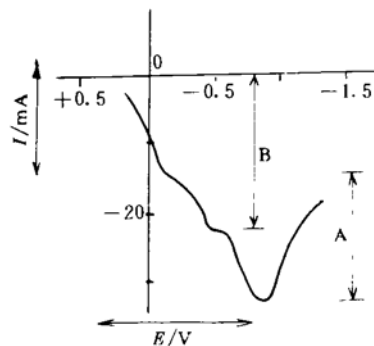


图 5 混合试样(定量分析示意)伏安曲线 γ - MnO_2 9.128mg, β - MnO_2 4.564mg。

图 5 中 B 为混合试样中 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的第 1 还原峰电流值与同一电位下空白电流 I_C 之和。

$$\text{即: } I_{P_1} = B - I_C \quad (2)$$

I_C 值可从图 2 读出。通过(2)式中的 I_{P_1} , 从 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的两条标准工作曲线中可得出(1)式中的 ΔI_P 值。混合试样的测定结果及误

差分析列于表 3 中。

为了进一步验证该方法的可靠性,进行了湘潭电解二氧化锰(MnO_2 91.95%, H_2O 1.70%; $\text{Fe} < 0.03\%$)。数据及样品均由北京电池厂提供的测定,它的伏安曲线与作标样的东洋曹达电解二氧化锰的伏安曲线相同。测定结果及误差分析列于表 4 中。

表 3 混合试样的测定结果及误差分析

项 目	试 样							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\gamma\text{-MnO}_2$ 加入量(mg)	9.13	18.3	36.5	9.13	22.8	13.7	27.4	28.3
$\beta\text{-MnO}_2$ 加入量(mg)	4.56	18.3	9.13	22.8	21.0	23.7	27.4	10.9
\bar{B} (mA)	14.8	24.2	40.1	15.1	27.7	19.4	31.3	31.7
\bar{A} (mA)	16.9	38.0	26.1	40.3	39.1	40.9	49.0	28.0
I_C (mA)	3.20	3.50	3.50	3.20	3.50	3.20	3.20	3.50
ΔI_P (mA)	0.90	2.10	4.70	0.80	3.15	1.50	3.30	3.30
$\gamma\text{-MnO}_2$ 的测量平均值(mg)	8.90	19.1	37.4	9.19	23.0	14.0	27.5	27.6
$\beta\text{-MnO}_2$ 的测量平均值(mg)	4.73	20.2	9.10	22.9	20.2	23.4	27.9	11.6
$\gamma\text{-MnO}_2$ 测量平均相对误差(%)	12.4	6.73	2.83	5.88	2.70	5.09	2.01	3.45
$\beta\text{-MnO}_2$ 测量平均相对误差(%)	6.82	10.5	4.01	2.30	3.91	2.46	3.40	6.24

表 4 湘潭电解二氧化锰测定结果及误差分析

项 目	试 样		
	1	2	3
电解 MnO_2 加入量(mg)	15.6	21.0	32.0
第 1 还原峰 \bar{I} (mA) ^①	20.8	25.9	35.5
第 2 还原峰 \bar{I} (mA) ^①	23.2	29.2	40.5
相对第 1 峰 I_{C_1} (mA)	3.50	3.50	3.20
相对第 2 峰 I_{C_2} (mA)	4.20	4.20	4.00
第 1 峰测定平均值(mg)	15.2	21.0	32.3
第 2 峰测定平均值(mg)	15.2	21.6	31.6
第 1 峰测量的平均相对误差(%)	7.52	2.80	1.96
第 2 峰测量的平均相对误差(%)	5.20	4.66	2.76

① $n=7$ 。

从表 3 和表 4 的处理结果看,最大平均相对误差为 12.4%,最小为 1.96%,只有少数大于 10%。这是因为影响 MnO_2 电化行

为的因素很多,有晶体结构、化学成分、表面积、孔隙体积、孔隙大小分布、杂质、缺陷结构及粒子大小和形状。除此之外,还有一些偶然因素,如碳糊电极的制备工艺等。而这些偶然因素可能是造成个别测量误差较大的主要因素之一。

3.4 与 X-射线衍射分析的比较

两种标样和两种试样的 X-射线衍射分析结果见图 6。

图 6 中 a、b、d 的衍射峰位置与文献^[6]给出的 γ -和 $\beta\text{-MnO}_2$ 的 X-射线衍射典型数据吻合。这说明:X-射线衍射研究证明本实验所选用标样及试样是可靠的;但从图 6c 看, X-射线衍射分析对 γ -和 $\beta\text{-MnO}_2$ 混合物相的测定不太理想。

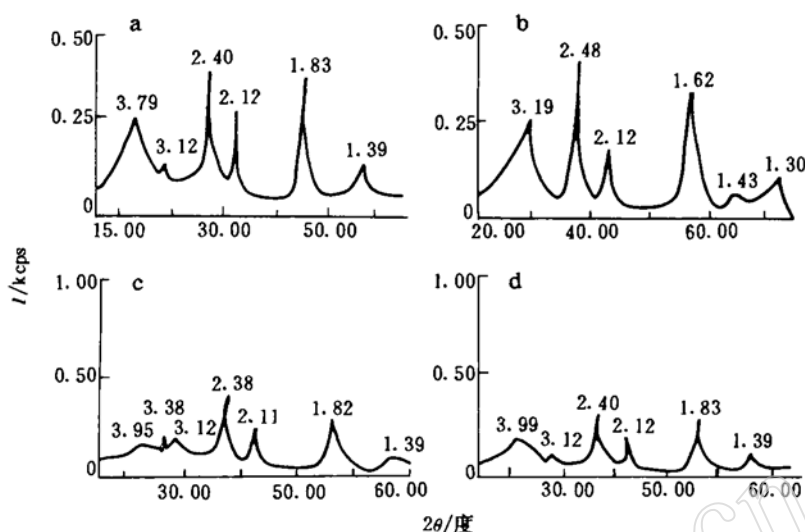


图 6 标样及混合试样的 X 衍射图

a— γ - MnO_2 标样; b— β - MnO_2 标样; c—混合试样; d—湘潭 γ - MnO_2 。

4 结语

实验证明,碳糊电极循环伏安法是一种分析粉末物相的有潜力的方法。 MnO_2 的物相,尤其是 γ -和 β -物相的快速、有效的定量分析是目前锰电池和电解锰生产企业的迫切需要解决的问题,本文的方法有一定借鉴作用。

碳糊电极循环伏安法的特点是不经分离,而把样品作为电极直接应用,以各种物相或成分在电化学过程中产生的不同电讯号进行分析,因而方法具有简便、经济、准确、易于自动化、灵敏度较高、对仪器要求不高等优点。既可进行定量分析,又可进行定性分析或电化学反应机理的研究。

5 参考文献

1 阎欣,许国镇. 碳糊电极伏安法测定南方石煤中四价和

五价钒. 岩矿测试. 1990,9(3):192.

- Mury Kim Halber, Richard P Baldwin. Electrocatalytic and Analytical Response of Cobalt Phthalocyanine Containing Carbon Paste Electrodes Toward Sulfhydryl Compounds. *Anal Chem.* 1985,57:591.
- Chouaib F, Cauquil O, Lamache M. Comportement Electrochimique D'oxydes De Manganese, En Milieu Alcalin. *Electrochimical Acta.* 1981,26:325.
- 杨华铨,张静芳. 粉体 MnO_2 电极的循环伏安法研究. 北京大学学报(自然科学版). 1992,28(6):683.
- Brainina Kh Z, Vydevich M B. Stripping Analysis of Solids. *J Electroanal Chem.* 1981,121:1.
- Julio B Fernandes, Buqui D Desal, V N K Dalal. Manganese Dioxide-A Review of a Battery Chemical Part I Chemical Syntheses and X-Ray Diffraction Studies of Manganese Dioxides. *Journal of Power Sources.* 1985,15:209.

(收稿日期:1994-01-19,修回日期:1994-10-25)

(英文下转第 30 页)

(上接第 25 页)

Determination of Gamma-MnO₂ and Beta-MnO₂ by Cyclic Voltammetry on a Carbon Paste Electrode

Zheng Guanqun, Xu Guozhen

(China University of Geosciences, Beijing, 100083)

Yang Huaquan

(Beijing University, 100871)

Gamma- and beta-MnO₂ were determined by the method. The peak current value is directly proportional to the concentration of the substance studied in the carbon paste electrode. The linear ranges of substances with respect to 200mg carbon were found to be 9.13~45.6 mg gamma-MnO₂ and 4.56~36.5 mg beta-MnO₂. The RSDs($n=7$) were 0.59%~5.28% and 0.0%~5.72% respectively. The average relative errors for the determination of the gamma- and beta-MnO₂ mixtures and the Xiangtan gamma-MnO₂ were found to be 2.01%~12.4% and 1.96%~7.52% respectively.

Key words: cyclic voltammetry, carbon paste electrode(CPE), manganese dioxide