

# 非均相电解 $\text{Mn}^{2+}$ 的电极过程动力学研究

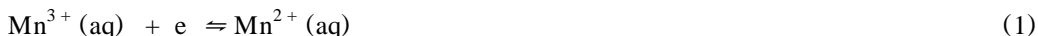
胡万里\* 苏 彤 郭 威 周 定

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

**摘要** 选择 Pb-Sb-As 合金为研究电极,通过阳极极化曲线确定了非均相电解氧化  $\text{Mn}^{2+}$  电极过程机理,即为在阳极上存在液相和固相两个反应;并确定在 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中  $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}(\text{OH})_3$  体系的条件电极电势为 0.886 4 V. 采用旋转圆盘电极研究得到在非均相电解  $\text{MnSO}_4$  过程中电极过程控制步骤为电荷传递——浓度极化混合控制步骤,并确定了电极反应的动力学参数.

**关键词** 非均相电解,电极过程动力学,控制步骤,  $\text{Mn}^{3+}$

$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  氧化还原电对作为电解媒质可将甲苯系列的化合物有选择地氧化成苯甲醛类的化合物<sup>[1]</sup>. Vetter<sup>[2]</sup> 在 7.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中用旋转圆盘电极研究  $\text{Mn}^{3+}$  的还原,根据  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  离子的氧化还原电极反应级数,推断出该电极反应为简单的离子型反应,并认为  $\text{Mn}^{2+}$  离子与  $\text{Mn}^{3+}$  离子在浓硫酸溶液中均以简单的水合离子形式存在,即:



以后虽也有人继续对这氧化还原体系进行过研究,但基本上都沿用这一结论. 后来 Kuhn 和 Randle<sup>[3,4]</sup> 基于锰离子在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中形成络合离子的观点,提出电极反应式为,



而张国衡等人<sup>[5]</sup>在此基础上,对此电极过程进行了修改,提出如下总电极反应式



以上这些电极过程研究均采用铂电极,并在均相电解条件下进行的. 实际上,由于  $\text{MnSO}_4$  随  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度增加溶解度大幅度下降,均相电解时,  $\text{Mn}^{2+}$  投量浓度较低,一般在 0.1 ~ 0.3 mol/L 以下,实现工业化势必带来溶液体积庞大. 因此,可采用高于饱和溶解度的  $\text{Mn}^{2+}$  浓度进行电解,即非均相电解,它比均相电解  $\text{Mn}^{2+}$  更具有应用前景. 但目前对非均相电解  $\text{Mn}^{2+}$  的电极过程动力学研究国内外还未见报道.

## 1 测量仪器和研究电极

### 1.1 测量仪器及试剂

电化学测量仪器选用美国 Parc 公司生产的 IBM-PS2 计算机与 M273 恒电位仪组成的测

本文 1997-10-11 收到,1998-01-16 收到修改稿; 国家自然科学基金和黑龙江省青年基金资助项目

\* 通讯联系人

试系统,电化学测量软件为 M273 和 M352. 其他如磁力搅拌器,恒温水浴装置,测速计等. 药品为分析纯的  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HClO}_4$  等.

## 1.2 研究电极和电解液

研究电极 of  $\text{Pb-Sb-As}$  合金旋转圆盘电极,有效面积  $1.0 \text{ cm}^2$ . 电极表面用金相砂纸打磨和机械抛光,至肉眼看不出划痕. 每次实验首先用酸碱除油,然后阴、阳极极化预处理,防止生成氧化膜,影响测量精度. 辅助电极也用  $\text{Pb-Sb-As}$  合金,用环氧树脂涂封,酸性条件下 140 ° 固化,表观面积  $1.0 \text{ cm}^2$ . 参比电极为自制的  $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$  参比电极,经饱和甘汞电极测试其电极电势  $0.6238 \text{ V}$ .

未作说明的电解液组成均为 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1.0 \text{ mol/L MnSO}_4$ , 20 °, 电解液体积为 20 mL, 搅拌子长 2.5 cm, 直径 0.35 cm, 转速为 380 rpm.

## 1.3 电极过程的干扰因素

电极过程是一个十分复杂的过程,影响因素较多,在研究  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  体系的氧化还原过程动力学时,会受到下列因素影响而使其研究过程的复杂性增加.

1) 在较高的阳极电势和酸浓度的情况下,几乎所有的金属电极表面会形成一层氧化膜,这层氧化膜的性质和厚度将影响阳极过程动力学的研究.

2) 在所要研究的阳极电势范围内伴随有氧气的产生,所测电流密度由两部分组成,即电生  $\text{Mn}^{3+}$  和氧气.

3) 生成的  $\text{Mn}^{3+}$  稳定性差.

为克服上述影响因素,在实验中采用化学和电化学方法处理电极表面,扣除析氧电流,加大  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度等方法,以尽量消除这些因素对电极过程的干扰.

考虑到在强酸浓液和较高的阳极电势下可能有 Pb 溶解,用极谱仪采用阳极溶出法测定了电解 1 hr 的电解液中的 Pb 含量,测量铅含量为  $10^{-8} \text{ mol/L}$ ,这与极谱仪测定下限处于同一数量级,可认为不影响测量结果,故忽略不计.

## 2 条件电极电势的测定

$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  体系在水溶液中的标准电极电势为  $1.51 \text{ V}$ , 本文所研究的电解是在 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中进行的;介质的改变会使电极电势改变,本文称 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中的标准电极电势为条件标准电极电势,简称为条件电极电势 °,它是电极动力学参数测定的参考点. 根据能斯特(Nernst)方程有

$$= \circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (4)$$

设还原剂起始浓度为  $C$ , 氧化剂起始浓度为 0, 电解液体积为  $V$ , 则经电解时间  $t$  之后,  $C_R = C - it/FV$ ,  $C_O = it/FV$ , 代入式(4), 可推得:

$$= \circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{1}{\frac{FCV}{it} - 1} \right] \quad \text{项目 (5)}$$

根据电解不同时间  $t$ , 测得电势 °, 则可外推得到 °. 为避免氧气产生, 取  $i = 1.0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 0.001 \text{ mol/L}$ ,  $V = 10 \text{ mL}$ , 实测的电解时间  $t$  与电势 ° 关系如表 1 所示.

表1 电解时间与电势关系

Tab. 1 The relation between electrolytic time and the potential

| $t/s$                                      | 15    | 30    | 90    | 120   | 210   | 390   | 450   |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | 0.105 | 0.087 | 0.058 | 0.049 | 0.031 | 0.010 | 0.004 |
| $/V(\text{vs. Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4)$ | 0.763 | 0.763 | 0.788 | 0.813 | 0.838 | 0.867 | 0.872 |

由表1中  $\frac{\varphi_e}{V} = \frac{\varphi_e^0}{V} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{FCV}{it} - 1 \right)$ , 与  $\lg \left( \frac{FCV}{it} - 1 \right)$  的关系用拉格朗日插值法外推计算得到在 40 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  体系的条件电势为 0.886 4 V (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ).

### 3 非均相电解 $\text{Mn}^{2+}$ 的电极反应式

#### 3.1 均相电解条件下电极反应式的确定

为确定在 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度中的均相电解反应式, 分别测定  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  和  $\text{HSO}_4^-$  四种离子的浓度与平衡电势  $\varphi_e$  的关系, 结果如图 1~4 所示.

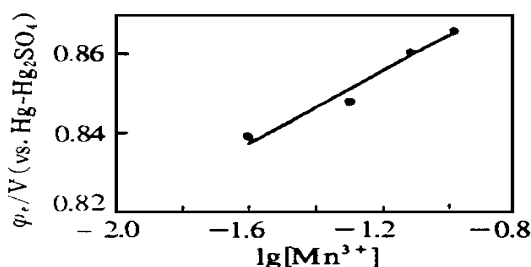
图1 平衡电势  $\varphi_e$  与  $\lg[\text{Mn}^{3+}]$  关系

Fig. 1 The relation between equilibrium potential  $\varphi_e$  and  $\lg[\text{Mn}^{3+}]$   
 $[\text{Mn}^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L}$

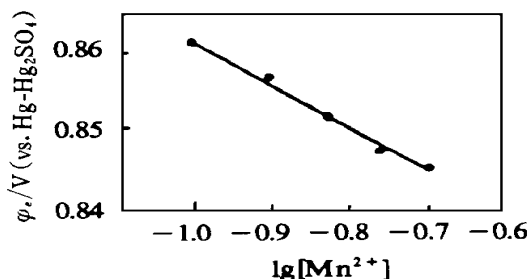
图2 平衡电势  $\varphi_e$  与  $\lg[\text{Mn}^{2+}]$  关系

Fig. 2 The relation between equilibrium potential  $\varphi_e$  and  $\lg[\text{Mn}^{2+}]$   
 $[\text{Mn}^{3+}] = 0.05 \text{ mol/L}$

其中  $\text{Mn}^{3+}$  离子采用  $\text{KMnO}_4$  与  $\text{MnSO}_4$  定量反应的方法制取. 由于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的二级电离常数较低, 它在较浓的溶液中主要以  $\text{H}^+$  和  $\text{HSO}_4^-$  离子的形式存在. 采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{HClO}_4$  混合体系以单独改变  $\text{H}^+$  离子浓度, 用  $\text{KHSO}_4$  改变  $\text{HSO}_4^-$  浓度.

在 20 °C 时测得的电势与四种离子浓度的对数具有良好的线性关系, 斜率的绝对值接近 0.059. 由此可归纳出 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中均相体系的能斯特方程式为

$$\varphi_e = \varphi_e^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Mn}^{3+}][\text{H}^+]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{HSO}_4^-]} \quad (6)$$

可得电极反应为



式(7)是 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中均相电解的电极反应式.

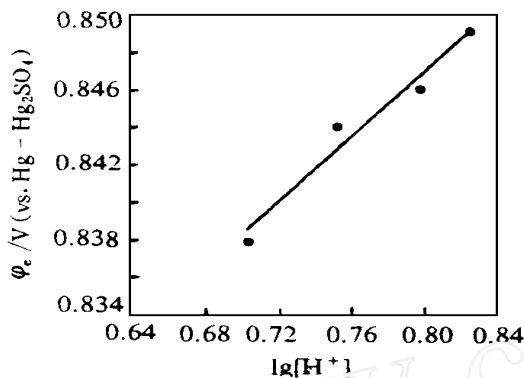
图 3 平衡电势  $\phi_e$  与  $\lg[H^+]$  关系

Fig. 3 The relation between equilibrium potential  $\phi_e$  and  $\lg[H^+]$   
 $[Mn^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L}$ ;  
 $[Mn^{3+}] = 0.05 \text{ mol/L}$

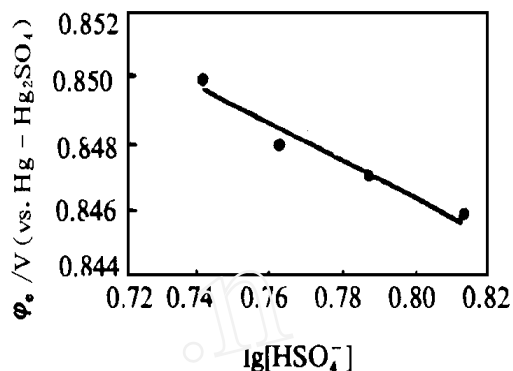
图 4 平衡电势  $\phi_e$  与  $\lg[HSO_4^-]$  关系

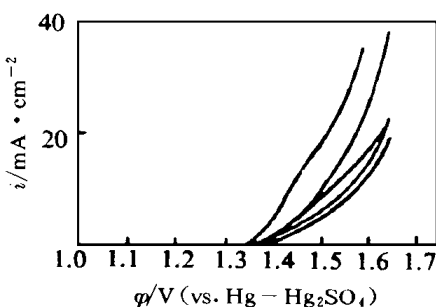
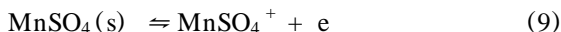
Fig. 4 The relation between equilibrium potential  $\phi_e$  and  $\lg[Mn^{2+}]$   
 $[Mn^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L}$ ;  
 $[Mn^{3+}] = 0.05 \text{ mol/L}$

### 3.2 非均相电解条件下电极反应式的确定

在确认均相电解电极反应式的基础上, 对非均相电解电极过程, 如果认为其电极反应历程与均相电解的一样, 那么投加过量的  $MnSO_4$  (高于饱和浓度) 进行非均相电解仅仅是为了及时补充溶液中消耗的  $Mn^{2+}$  离子, 也即若只有溶液中  $Mn^{2+}$  离子失去电子生成  $Mn^{3+}$ , 则  $MnSO_4$  在 40 %  $H_2SO_4$  溶液中达到饱和之后, 再投加过量的  $MnSO_4$  对阳极极化曲线应不会产生影响。但实验结果却不是这样。

实验时先用不同扫描速率测量在不同浓度  $MnSO_4$  溶液的极化曲线, 结果表明, 当扫描速率达到 0.5 mV/s 时, 相同浓度溶液的极化曲线基本重合, 这时说明体系已基本达到稳定状态。图 5 为扫描速率为 0.2 mV/s 时,  $MnSO_4$  浓度为 0.35 mol/L (饱和溶液), 0.5 mol/L, 0.8 mol/L, 1.0 mol/L, 1.2 mol/L 五种溶液 (从下而上) 的稳态极化曲线。

从图 5 可看出, 在同一电势下, 非均相电解时随  $MnSO_4$  投加量的增加电流密度增大。这说明了不仅溶液中  $Mn^{2+}$  参与电极反应, 而且固体  $MnSO_4$  也参与了电极反应。因此非均相电解中电极反应式存在两个同时发生的反应

图 5 不同  $MnSO_4$  投加浓度条件下的阳极极化曲线

自下而上硫酸锰投加浓度分别为 0.35, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2 mol/L

Fig. 5 Anodic polarization curves of different  $MnSO_4$  concentrations

$MnSO_4$  concentrations from bottom to top are 0.35, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2 mol/L, respectively

固相中  $\text{MnSO}_4(\text{s})$  有多少参与反应,这与搅拌有关,只有  $\text{MnSO}_4(\text{s})$  与阳极接触才可能发生式(9)反应,因此搅拌要有一定强度,使固体  $\text{MnSO}_4$  悬浮起来。

与均相电解反应式相比,非均相电解反应式多出一个固相  $\text{MnSO}_4$  直接在阳极上被氧化反应,这无疑是非均相电解中电解进程和电流效率都明显高于均相电解的原因(已在实验中得到验证<sup>[6]</sup>)。

## 4 电极过程动力学参数

### 4.1 阳极反应控制步骤

采用旋转圆盘  $\text{Pb-Sb-As}$  电极做不同转速下的极化曲线,如图6所示。在同一电势下随转速的提高,电流密度增加。当转速达  $1\,500\text{ r/min}$  或以上时,电流密度基本不再提高,此时已转变为电荷传递控制。

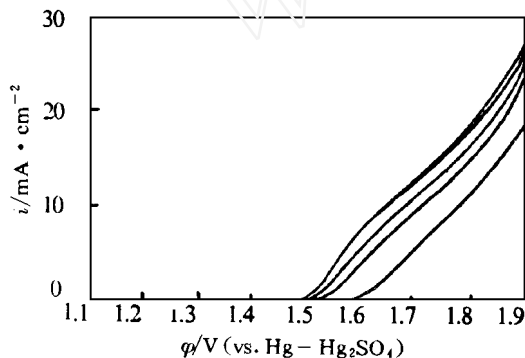


图6 不同旋转圆盘电极转速下的阳极极化曲线  
自下而上转速分别为:500,800,1 000,1 200,  
1 500 rpm

Fig. 6 Anodic polarization curves of different speeds of rotating disk electrode for the heterogeneous electrolysis of  $\text{MnSO}_4$  in 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , the speeds from bottom to top are 500, 800, 1 000, 1 200, 1 500 rpm, respectively

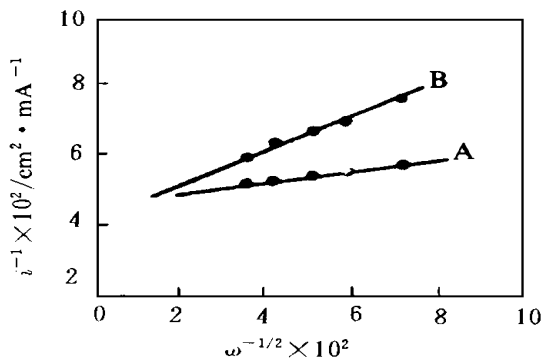


图7 在旋转圆盘  $\text{Pb-Sb-As}$  电极上,  $i^{-1}$  与  $\omega^{-1/2}$  的关系

Fig. 7 The relation between  $i^{-1}$  and  $\omega^{-1/2}$  on rotating disk electrode of  $\text{Pb-Sb-As}$  alloy for the heterogeneous electrolysis of  $\text{MnSO}_4$  in 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
A. the potential 1.7 V  
B. the potential 1.8 V

当  $\omega < 1\,500\text{ r/min}$  时,对加入搅拌的电解液做极化曲线,在恒电位下的实验结果如图7所示。由图7可知,  $i^{-1}$  与  $\omega^{-1/2}$  成直线关系,经外推两条直线均不通过坐标原点。因此,带搅拌非均相电解  $\text{Mn}^{2+}$  的电极反应控制步骤为扩散-电荷传递混合控制。

### 4.2 电极过程动力学参数的测定

在非均相电解  $\text{Mn}^{2+}$  过程中,实际上溶液中  $\text{Mn}^{2+}$  离子和  $\text{MnSO}_4$  固体同时在电极表面失去电子生成  $\text{Mn}^{3+}$ 。由于具体考察每个反应对  $\text{Mn}^{3+}$  产生的影响程度,也即区分哪些电解产物  $\text{MnSO}_4^+$  属于液相反应,哪些电解产物  $\text{MnSO}_4^+$  属于固相反应,是比较困难的。为了方便测定电极过程动力学参数,进行了简化处理,把式(8)和式(9)反应合并,认为非均相电解  $\text{Mn}^{2+}$  反应为



$\text{MnSO}_4$  的浓度是  $\text{Mn}^{2+}$  的投加浓度.

由 4.1 可知, 当旋转圆盘电极转速 = 1 500 rpm 时, 电极反应已转为电荷传递控制. 根据此时稳态极化曲线便可求出动力学参数. 图 8 为 = 1 500 rpm 时,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  体系非均相电解的稳态极化曲线.

按照塔菲尔关系<sup>[7]</sup>

$$\begin{aligned} &= a + b \lg i \\ &= -\frac{2.303RT}{nF} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg i \quad (11) \end{aligned}$$

将图 8 中曲线变成阳极半对数极化曲线. 然后由此阳极极化曲线的直线部分可求得塔菲尔方程中斜率  $b = 0.155$ , 截距  $a = 0.355$ . 并按式 (11) 的关系可求得

$$= 0.38 (\text{阳极传递系数})$$

$$i_0 = 4.787 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 (\text{交换电流密度})$$

又根据  $i_0$  与电极反应速率常数  $k_s$  关系

$$i_0 = nF \cdot k_s C_o \cdot C_R^{1-}$$

可求出标准反应速率常数

$$k_s = 1.19 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

## 5 结 论

通过对  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  体系电极过程动力学的研究, 确定了非均相电解  $\text{MnSO}_4$  电极过程机理, 此机理包括液相和固相两个电解反应. 在加有搅拌的实际非均相电解  $\text{MnSO}_4$  过程中, 电极过程控制步骤为电荷传递——浓度扩散混合控制步骤. 测定了非均相电解  $\text{MnSO}_4$  的电极过程动力学参数.

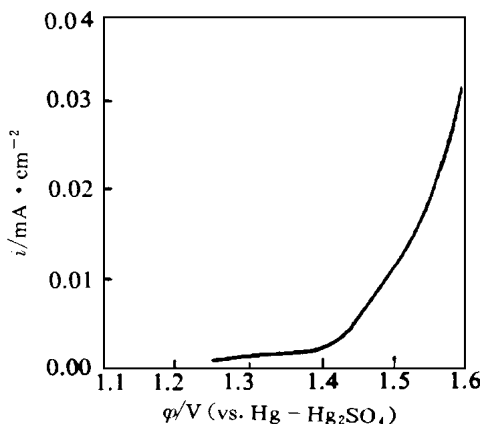


图 8 电解  $\text{Mn}^{2+}$  稳态极化曲线

Fig. 8 Steady polarization curve of heterogeneous electrooxidation of  $\text{Mn}^{2+}$

$[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$

$[\text{Mn}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/L}$

## Studies on the Electrode Kinetics of Electrooxidation of $\text{Mn}^{2+}$

Hu Wanli\* Su Tong Guo Wei Zhou Ding

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** The mechanism of electrooxidation of  $\text{MnSO}_4$  on Pb-Sb-As alloy anode was investigated by using rotating-disc electrode technique. The results shown that the conditional standard potential of  $\text{Mn}(\text{---})/\text{Mn}(\text{---})$  in 40 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is 0.886 4 V. The rate controlling step of electrode process is mixed controlled by charge-transfer and diffusion.

**Key words** Heterogeneous electrolysis,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ , Electrode process kinetics, Mixed-controlling step

## References

- 1 Kreysa G, Medin H. Indirect electrosynthesis of p-methoxybenzaldehyde. J Appl Electrochem. 1986, 16:757 ~ 767
- 2 Vetter KJ. The kinetics of reduction of  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Z. Phys. Chem., 1950, 195:570
- 3 Kuhn A T, Randle T H. Kinetic study of the electrolytic oxidation of manganese(II) to manganese(III). J. Chem. Soc. Faraday Trans I. 1983, 79:417 ~ 430
- 4 Randle T H, Kuhn A T. The influence of Platinum oxide on the electrode kinetics of the manganese(II)/manganese(III) and cerium(III)/cerium(IV) redox couples in sulphuric acid. Electrochim Acta., 1986, 31(7):739 ~ 744
- 5 张国衡等.  $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}(\text{OH})_3$  体系电极过程的研究. 天津大学学报, 1989, (4):65 ~ 72
- 6 胡万里等. 非均相电解氧化  $\text{Mn}^{2+}$  的研究. 无机盐工业, 1994, (1):4 ~ 6
- 7 周伟航主编. 电化学测量. 上海:上海科技出版社, 1985. 4