

STUDY OF MANGANESE OXIDES PROPERTIES BY THE EQCM METHOD

David Pléha

Magister Degree Programme (1), FEEC BUT
E-mail: xpleha@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Vítězslav Novák
E-mail: novak@feec.vutbr.cz

ABSTRACT

Work deals with basic issues relating to changes in properties of manganese oxides (MnO_x). Explored the changes in frequency, or weight change, depending on the potential of cyclic voltammetry. It is observed a large mass gain energy during the first cycle, but also the irreversible loss of collective energy in the cycle repeated. The aim of this work is to maintain a large gain in energy as well as n-cycles of works by adding a solution (such as zinc sulphate) for the deposition of the platinum crystal.

1. ÚVOD

Metoda EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) a cyklická voltametrie patří mezi základní metody studování vlastností povrchů oxidů manganu. Použití těchto metod nám dovoluje získat důležité informace o chování a změnách vlastností nadeponovaného materiálu. Deponování se provádí na platinový krystal, který je umístěn do přípravku. Za pomoci cyklické voltametrie zjišťujeme změnu proudu a elektrochemickými mikrovahami (EQCM) je zjišťována změna frekvence, respektive hmotnosti nadeponované vrstvy v závislosti na změně potenciálu mezi pracovní (krystal) a referentní (Hg / HgO elektroda) elektrodou.

2. ROZBOR

2.1. ELEKTROLYTICKÝ MnO_2

Oxid mangančitý má mnoho polymorfních struktur. Preferované stádium oxidu mangančitého je v alkalických elektrolytech $\gamma - MnO_2$. Hlavním stavebním blokem struktury je oktaedrický $[MnO_6]$ (mangan ve středu a kyslík v každém z vrcholů).

2.2. ELEKTRODEPOZICE MnO_2

Elektrolytická výroba $\gamma - MnO_2$ nastává během elektrolýzy kyselého roztoku. Základními proměnnými tohoto procesu jsou anodová proudová hustota, elektrolytická kompozice a teplota.

Pro další informace o elektrodepozici se v praxi využívá metody křemenných mikrovhah (EQCM), pomocí kterých je možné získat informaci o nadeponované vrstvě a proudové hustotě vrstvy.

2.3. EQCM

Metoda EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) je významnou metodou pro studování vlastností povrchů.

Z důvodu vysoké citlivosti mikrovah je umožněna aplikace v oblastech tenkých vrstev. Pro krystal s frekvencí 5 MHz je možné zaznamenávat změny frekvence menší než je 1 Hz.

Křemenný krystal mikrovah je extrémně citlivý senzor schopný změřit hromadné změny v $\eta\text{g}/\text{cm}^2$.

Při vyhodnocování se využívá aktivní resp. frekvenční metoda. U této metody je krystal součástí širokopásmového oscilačního obvodu, jehož rezonanční frekvence se řídí vlastnostmi krystalu a aktuální frekvence se stanoví pomocí čítače.

2.4. CYKlickÁ VOLTAMETRIE

Cyklická voltametrie (cyclic voltammetry, CV) je jednou z mnoha metod odvozených od polarografie, při které prochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Při CV je zkoumaný roztok podroben potenciálu vloženému na elektrody následujícím způsobem: potenciál je lineárně zvyšován od počátečního (initial) k „zlomovému“ (vertex) potenciálu, což je tzv. dopředný (forward) scan a poté je snižován ke konečnému (final) potenciálu (zpětný - reverse scan).

2.5. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

Deponování bylo provedeno v roztoku 0,1M MnSO_4 při konstantním proudu 0,685 mA po dobu 60 s. Změna hmotnosti nanosené vrstvy je zobrazena na obrázku 1. Modře zobrazená křivka zobrazuje změnu potenciálu E_{we} při změně hmotnosti v závislosti na čase. Hodnota E_{we} vykazuje nepatrný růst a maximální hodnota v čase 60 s je 1,06 V. Červeně vykreslená křivka zobrazuje ideální hmotnost nadeponované vrstvy za dobu 60 s. Ideální výpočet hmotnosti Δm se provádí pomocí spojeného Faradayova zákona (1).

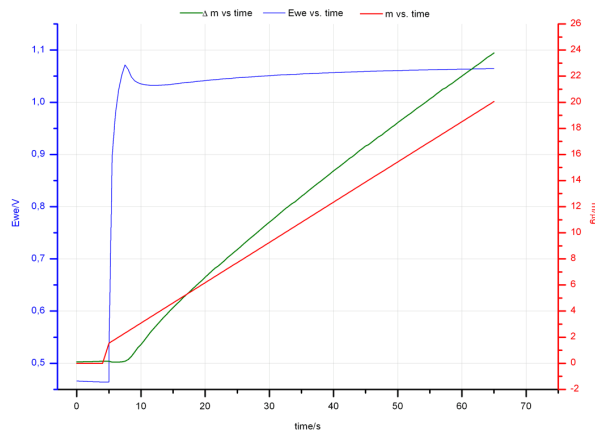
$$\Delta m = \frac{aQ}{vF} \quad (1)$$

Pomocí Sauerbreyovy rovnice (2) vypočteme reálnou hmotnost nadeponované vrstvy oxidu manganu na Pt krystal.

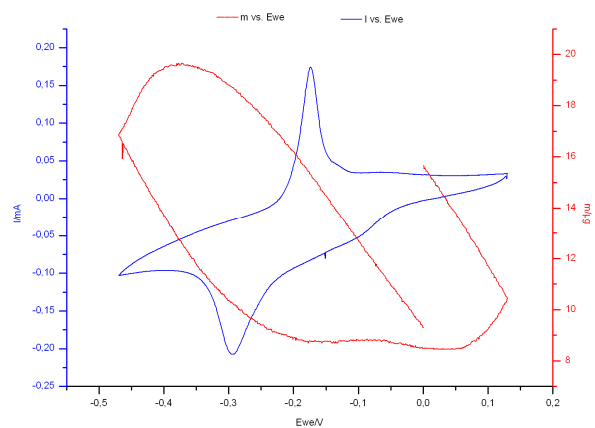
$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (2)$$

Z grafu je vidět, že reálná hodnota je vyšší než hodnota ideální. To je způsobeno strukturální vodou, která je umístěna ve struktuře nadeponovaného MnO_2 .

Na obrázku 2 je zobrazeno měření pomocí cyklické voltametrie (2. cyklus). Měření bylo provedeno v roztoku 1M KOH po dobu 5-ti cyklů v rozmezích potenciálu -0,470 V až 0,130 V. Byla pozorována změna velikosti píků při opakovaných měřících cyklech a dále změna hmotnosti nanosené vrstvy MnO_2 na krystalu v závislosti na měnícím se potenciálu E_{we} . Z grafu je patrné, že největšího nárůstu hmotnosti bylo dosaženo po prvním píku. Poté hmotnost rapidně stoupla na hodnotu 19,650 μg a po druhém píku začala hmotnost lineárně klesat až k hodnotě 9,297 μg . Rozdíl hmotností mezi začátkem a koncem cyklu činí 6,358 μg .



Obrázek 1: Graf změny hmotnosti nanášeného materiálu MnO_2 v závislosti na čase při elektrodepozici



Obrázek 2: Graf změny hmotnosti naneseného materiálu MnO_2 a proudu v závislosti potenciálu Ewe při CV (2. cyklus)

3. ZÁVĚR

Po několika provedených měřeních bylo zjištěno, že hmotnost nadeponované vrstvy MnO_2 při zvyšujících se cyklech klesá. Hodnota poklesu hmotnosti při jednom cyklu byla naměřena $6,358 \mu g$. Bylo zjištěno, že velikost píků měřeného proudu se také zmenšuje vlivem opakování. Při prodloužení doby elektrodepozice se pokles hmotnosti projevoval ještě více, protože docházelo k odlupování vrstvy od krystalu. Abychom dosáhli menší ztráty hmotnosti, bude při elektrodepozici přidány do roztoku soli, které by měli zpevnit strukturu nadeponované vrstvy a tím snížit ztrátu nadeponované vrstvy MnO_2 .

LITERATURA

- [1] KORDESCH, Karl; GÜNTER, Simader. Fuel Cells and Their Applications. Weinheim, Německo: VCH, 1996, ISBN: 3-527-28579-2, s. 32-33.
- [2] SKLÁDAL, Petr. *Biosenzory*. Brno: MU, Přírodovědecká fakulta, 2002
- [3] OWEN, Michael P.; LAWRENCE, Geoffrey A.; DONNE, Scott W., *An electrochemical quartz crystal microbalance study into the deposition of manganese dioxide*. Callaghan: University of Newcastle. 2007