

• 研究论文 •

锰欠电位沉积的密度泛函计算与循环伏安实验的研究

李文坡 张胜涛* 杨林台 魏子栋

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

摘要 用密度泛函计算和循环伏安法研究了锰在金和铅表面的欠电位沉积(UPD)行为. 理论计算, 假设生成紧密的二维相(2D)欠电位沉积层, 用基于密度泛函理论的 DMol³ 软件计算在金与铅表面生成 2D 相锰层的欠电位偏移值 ΔE_{2DMe} , 证明锰在金表面可发生欠电位沉积, 而在铅表面不能发生欠电位沉积. 循环伏安实验结果与理论计算不一致: 金电极析氢电位高不利于研究锰的还原沉积反应, 没有发现锰的欠电位沉积现象; 铅电极在 MnCl₂ 溶液中有锰的欠电位沉积现象. 这种理论计算与电化学实验结果的差异, 主要是因为理论计算没有考虑溶剂与阴离子特性吸附作用的影响, 理论计算模型是电化学实验体系的一种理想模型.

关键词 锰; 欠电位沉积; 密度泛函计算; 循环伏安法

Study on Underpotential Deposition of Manganese by Density Functional Calculation and Cyclic Voltammetry

Li, Wenpo Zhang, Shengtao* Yang, Lintai Wei, Zidong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044)

Abstract Underpotential deposition (UPD) of manganese on gold and lead was studied by density functional calculation and cyclic voltammetry. The theoretical calculation is on the hypothesis of formation of a condensed two-dimensional (2D) phase of the UPD metal on the substrate metal (S). Underpotential shifts ΔE_{2DMe} for manganese UPD on gold and lead were calculated by using DMol³ that is based on the density functional theory. The results show that Mn/Au is a UPD system but Mn/Pb is not a UPD system. By contrast, cyclic voltammograms (CV) show that no phenomenon of manganese UPD occurs on gold since evaluation of hydrogen easily occurs on gold, while manganese UPD occurs on lead from ammonium-chloride solution. This difference between theoretical calculation and CV experiments is likely to be due to solvent effects and/or anion adsorption which were not included in the model of the theoretical calculation.

Keywords manganese; underpotential deposition; density functional calculation; cyclic voltammetry

界面反应的研究是电化学研究的重要内容, 电沉积的起始阶段是界面反应的重要阶段, 研究电沉积的起始阶段, 对发现电沉积机理至关重要. 而大部分的电沉积技术都是使用过电位(overpotential deposition, OPD)来获得本体金属的沉积, 这就导致要控制沉积金属量在亚单层到单层之间变得十分困难, 不利于电沉积起始阶段

的研究. 欠电位沉积(underpotential deposition, UPD)方法利于起始阶段的研究, 它常被用来发现许多电沉积体系起始阶段的机制, Mendoza-Huizar 等^[1]为了研究钴电沉积过程的机理, 控制实验电位在钴欠电位沉积的电位范围, 发现钴电沉积初期同时发生吸附和扩散控制二维瞬时成核.

* E-mail: stzhang@cqu.edu.cn; Tel/Fax: 023-65112134

Received June 19, 2008; revised October 16, 2008; accepted November 3, 2008.

重庆市自然科学基金重点项目(No. CSTC, 2008BC4020)资助项目.

电解金属锰应用广泛, 工艺相对成熟, 工艺研究较多^[2,3], 但缺乏纯金属锰电沉积机理的研究. 为得到结构性能俱优的锰电沉积层, 深入研究锰电沉积的机理意义重大. 近年来, Gong 等^[4]研究了电流密度以及 pH 对锰电沉积层结构和性能的影响, 阐述了这种影响的原因, 有利于认识锰的电沉积机理. Diaz-Arista 等^[5]用电化学石英晶体微天平(EQCM)方法研究了添加剂 NH_4SCN 对纯金属锰电沉积的影响, 阐述了沉积机理. 但是, 这些报道均限于获得本体沉积金属锰层的研究. 目前国内外尚未有锰欠电位沉积的研究报道. 本文先用基于密度泛函理论的 DMol³ 软件模块进行理论计算, 探讨锰的欠电位沉积的热力学可能性, 随后进行了循环伏安实验, 比较理论计算与实验的差异. 本文研究结果, 或为锰电沉积机理的深入研究提供思路.

1 计算模型和计算方法

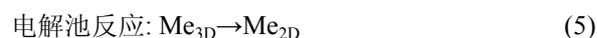
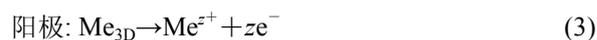
欠电位沉积(UPD), 即金属 Me 在异质基体金属电极 S 上发生沉积的电极电位正于该金属 Me 三维(3D)本体沉积的 Nernst 平衡电位($E_{3\text{DMe}}$), 近几十年来已成为研究热点^[6]. 根据已有的实验事实, 在金属 3D 沉积过程之前可能形成低维相(0D, 1D, 2D)^[7], UPD 单层对应 2D 相, 0D 和 1D 相在更正的欠电位下生成, 可以通过准能斯特方程表征低维体系的热力学稳定性:

$$E = E_{3\text{DMe}} - (RT/zF) \ln \alpha_{i\text{DMe}} \quad (1)$$

其中 $\alpha_{i\text{DMe}}$ ($i=0, 1, 2$) 表示 $i\text{D}$ 相中金属原子的活性, 比 3D 本体相中金属原子的活性小 ($\alpha_{i\text{DMe}} < \alpha_{3\text{DMe}} = 1$). 考虑 2D 相致密, 则 $\alpha_{2\text{DMe}}$ 为常数, 方程(1)中 $E = E_{2\text{DMe}}$. 因此, 生成致密 2D 相的欠电势($\Delta_f E_{2\text{DMe}}$)可以定义为:

$$\Delta_f E_{2\text{DMe}} = E_{2\text{DMe}} - E_{3\text{DMe}} = -(RT/zF) \ln \alpha_{2\text{DMe}} \quad (2)$$

如图 1 所示, 其中一电极为 3D 相本体沉积金属 Me, 另一电极为覆盖在异质基体金属电极 S 上的 2D 相 UPD 层, 电解液为含有 Me^{z+} 的溶液, 该电解池反应即生成 2D 相 UPD 层:



由此可以计算 2D 相生成自由能 $\Delta_f E_{2\text{DMe}}$:

$$\Delta_f G_{2\text{DMe}} = -z\text{e}_0 \Delta_f E_{2\text{DMe}} \quad (6)$$

以上关于欠电位偏移值与能量的关系表达式在相关文献上有介绍^[8], 根据本计算的需要, 下面进行一些

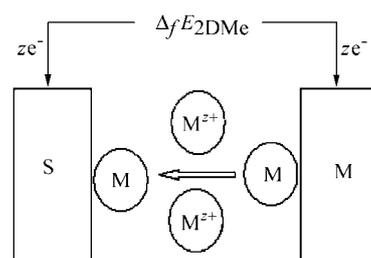


图 1 异质基体金属(S)上致密欠电位沉积层(2DMe)与本体沉积金属(3DMe)之间的能斯特电池

Figure 1 Nernst cell between a condensed UPD metal layer (2DMe) on a substrate S and the bulk metal (3DMe)

近似. 可逆条件下, 电解池所做功(包括电功和体积功) $W = \Delta A$, 考虑到恒压下电解池中不同相 α 中的体积功 PV , 可以得到:

$$\Delta A = - \sum_{\alpha} P^{\alpha} \Delta V^{\alpha} - z\text{e}_0 \Delta_f E_{2\text{DMe}} \quad (7)$$

注意到, UPD 过程生成 2D 相的体系中, $\sum_{\alpha} P^{\alpha} \Delta V^{\alpha}$ 只有几个 μeV , 可以忽略, 因此得到:

$$\Delta_f G_{2\text{DMe}} = -z\text{e}_0 \Delta_f E_{2\text{DMe}} \approx \Delta A = (U_{2\text{DMe}} - U_{3\text{DMe}}) - T(S_{2\text{DMe}} - S_{3\text{DMe}}) \quad (8)$$

下面讨论方程(8)中的熵变, 当 UPD 过程为吸附过程时, 有必要考虑熵变的影响; 当本体金属的单原子层与 UPD 生成 2D 相有同样的紧密结构, 此时在 2D 和 3D 相中原子振动体积分别为 $\tilde{v}_{2\text{DMe}}$ 和 $\tilde{v}_{3\text{DMe}}$ ^[8], 两者相近, 由(9)式:

$$S_{2\text{DMe}} - S_{3\text{DMe}} = R \ln(\tilde{v}_{2\text{DMe}} / \tilde{v}_{3\text{DMe}}) \quad (9)$$

可以看出 $S_{2\text{DMe}}$ 和 $S_{3\text{DMe}}$ 也相近.

因此, 可以重写方程(8):

$$\Delta_f E_{2\text{DMe}} = -(U_{2\text{DMe}} - U_{3\text{DMe}}) / (z\text{e}_0) \quad (10)$$

其中, $U_{2\text{DMe}}$ 为金属 Me 在异质金属电极 S 上发生 UPD 过程生成 2D 相的内能, $U_{3\text{DMe}}$ 为本体沉积金属 Me 的内聚能. Oviedo 等^[9]应用半谐振(QH)晶格动力学方法结合嵌入原子势法(EAM)计算上述能量变化, 阐述了能量和熵变对欠电位/过电位沉积电位偏移的影响.

本研究首次用第一性原理方法研究锰的欠电沉积, 用基于密度泛函理论(DFT)的 DMol³ 软件模块进行计算. DMol³ 是一种球形原子轨道密度泛函方法, 它从一种气态分子计算方法演变成为一种可用于绝缘体、金属固体以及表面计算的方法^[10,11], 采用精确的数值基组. 计算选择 DND (Double Numerical plus d-functions)基组, 该

基组在 DN 基础上加上极化 d-函数来描述非氢原子, 计算精度和计算机效率适中. 采用广义梯度近似(GGA)和 Perdew-Wang 函数(PW91)来近似交换关联函数(exchange-correlation). 考虑到不同 K 点的影响, 进行了一系列测试计算, 本计算选择 $6 \times 6 \times 1$ K 点. 用一个包含 5 层原子以及真空层为 10 \AA 的周期性平板(slab)超晶胞模型模拟基体金属电极 S 表面, 我们选择三种单晶面(111), (100)和(110)进行计算. 图 2 示出(110)晶面, Me 原子将在空洞位、桥位和顶位发生吸附. 本研究中 S 分别为 Au 和 Pb, Me 为 Mn. 先对 Au 和 Pb 进行晶格优化, 优化后晶格参数分别约为 4.23 和 5.25 \AA , 与实验值(分别为 4.08 和 4.95 \AA)吻合较好. 计算中对表面一层原子进行弛豫.

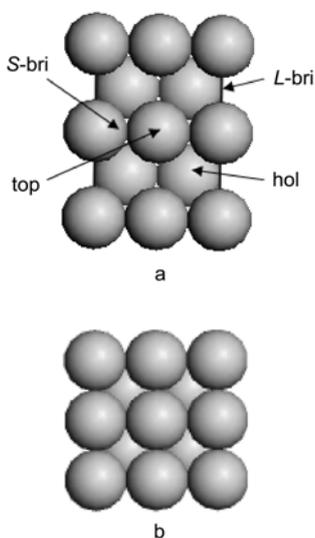


图 2 (a)基体金属表面的平板模型的俯视图, 示出空洞位、桥位和顶点位, (b)侧视图

Figure 2 (a) A top view of a slab of substrate metal surface including hollow site, bridge site, top site, and (b) a side view of ideal slab of the surface

2 实验

2.1 仪器与药品

电化学测试仪器为 CHI600B 型电化学工作站(上海辰华公司). 采用三电极体系: 研究电极有金电极、铅电极(直径都为 4 mm); 辅助电极为铂电极; 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 文中所有电位值均相对于此参比电极.

配制溶液使用的药品有: MnCl_2 (AR 级), NH_4Cl (AR 级), NaCl (AR 级), MnSO_4 (GR 级), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (GR 级), 浓硫酸, 30%双氧水, 硝酸, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (AR 级), KNO_3 (AR 级).

2.2 实验方法

2.2.1 用金电极做研究电极

金电极的处理方法为: (1)在 1:1 的硝酸中酸洗; (2) Piranha 溶液(98%浓硫酸:30%双氧水=7:3(体积比))浸泡 5 min; (3)放到二次水中超声波清洗 2 min; (4)放到无水乙醇中超声波清洗 2 min; (5)置于无水乙醇中备用.

用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4Cl 做底液, 改变 MnSO_4 和 MnCl_2 的浓度, 进行循环伏安实验.

2.2.2 用铅电极做研究电极

铅电极的处理方法: 先后用 $800^\#$, $1000^\#$, $1200^\#$ 金相砂纸打磨, 随即用二次蒸馏水冲洗, 除油, 再在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中恒电位(-1.20 V)还原 5 min, 取出蒸馏水冲洗, 立即进行实验.

用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4Cl 做底液, 改变 MnSO_4 和 MnCl_2 的浓度, 进行循环伏安实验.

3 结果与讨论

3.1 理论计算欠电位偏移

对于(110)晶面, 如图 2 所示, 锰原子可能在基体金属表面的桥位、空洞位以及顶点位发生吸附. 本文对不同吸附情况进行了研究, 计算了基体金属表面不同位置上吸附单个锰原子时的总能. 计算结果(如表 1 所示)表明, 当锰原子吸附在空洞位时总能最低, 吸附在顶点位时总能最高, 由此可知, 锰原子吸附在空洞位最稳定, 吸附在顶点位最不稳定. 因此, 本研究假设锰欠电位沉积时, 锰原子均吸附在空洞位, 即在基体金属表面所有空洞位均匀地吸附一层锰原子形成致密 2D 相锰欠电位沉积层, 并以此构建锰欠电位沉积的周期性平板模型进行欠电位偏移值计算. 在(100)晶面发生吸附的情况与在(110)晶面吸附情况相同, 同样选择锰原子在空洞位吸附的模型. 对于(111)晶面, 锰原子也趋于吸附在拐折位发生吸附, 后面的计算以此为模型. 由此, 锰在基体金属表面上吸附时, 总是趋于与更多的基体原子发生作用. 但在一些 M/S 实际体系中^[12]形成的吸附物与基体不对称单原子层结构比上述对称紧密结构更加稳定, 本文计算模型暂不考虑此种情况.

定义 UPD 生成 2D 金属的内能和 3D 本体金属晶体的内聚能^[13], 分别如下:

$$U_{2\text{DMe}} = (E_{\text{Me/S-slab}} - E_{\text{S-slab}} - nE_{\text{Me-atom}})/n \quad (11)$$

$$U_{3\text{DMe}} = (E_{\text{Me-bulk}} - nE_{\text{Me-atom}})/n \quad (12)$$

其中, $E_{\text{Me/S-slab}}$ 和 $E_{\text{S-slab}}$ 分别表示表面覆盖有 Mn 的基体金属和纯基体金属的总能, n 是指 Mn 原子的个数, $E_{\text{Me-atom}}$

表 1 含有不同吸附锰原子的基体金属 Au 的总能

Table 1 Total energy of the slab of substrate metal Au with Mn adatom

The different sites of Mn adatom	Total energy/a.u.
Hollow	-2825.7999691
Long-bridge	-2825.7911593
Short-bridge	-2825.7571032
Top	-2825.7416347

表示 Mn 单个原子的总能, $E_{\text{Me-bulk}}$ 表示本体 Mn 的总能. 这里定义的是每个原子的能量.

通过 DMol³ 优化周期性平板模型的结构, 在结构优化过程中, 表面原子不做任何限制, 使其充分弛豫. 得到的总能最低值, 代入式(10)、式(11)和式(12)计算 $\Delta_f E_{2\text{DMc}}$ (见表 2). 根据以上推导和定义, 当 $\Delta_f E_{2\text{DMc}}$ 值为正时, 生成 2DMn 时将发生 UPD 过程; 反之, 当 $\Delta_f E_{2\text{DMc}}$ 值为负时, Mn 将发生 OPD 过程生成 3D 金属相. 由此, 理论上, Mn 在金电极表面上可发生欠电位沉积, 而在铅电极表面不能发生欠电位沉积. 在这里值得指出的是, 很多电化学实验不能排除溶剂和阴离子的特性吸附影响, 而溶剂和阴离子的特性吸附决定能否发生欠电位沉积, 特别是在一些因欠电位吸附而使得零电荷电位发生负向偏移的体系中阴离子特性吸附的作用更加显著. 本文暂不考虑该影响, 后续工作将进行这方面的研究.

表 2 不同基体金属不同晶面上形成单层吸附锰的欠电位偏移值(V)

Table 2 Underpotential shifts (V) for single crystal surfaces of Mn/Au-slab and Mn/Pb-slab

S(hkl)	$\Delta_f E_{2\text{DMc}}/\text{V}$
Au(111)	0.03
Au(100)	0.10
Au(110)	0.24
Pb(111)	-0.53
Pb(100)	-0.42
Pb(110)	-0.29

3.2 循环伏安实验

锰是最后一种能从溶液中电解还原得到的金属, 其还原电位是 -1.42 V ($E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}$, vs. SCE), 在进行还原 Mn^{2+} 时很容易就会发生析氢反应. 因此, 在电解锰的研究中常常选择铵盐作为支持电解质, 它可以起到溶液 pH 缓冲作用^[3-5]. 本研究选择 NH_4Cl 或者 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为支持电解质, 添加 MnCl_2 或者 MnSO_4 作为 Mn^{2+} 离子来源. 图 3 示出金电极在不同溶液中的伏安曲线: 实线为在 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}+0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnCl}_2$ 中; 虚线为在 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液中. 没有加 Mn^{2+} 时(见图 3 中虚

线), 从 0.60 V 扫描至 -1.00 V 没有看到峰的出现, 在 -1.00 V 时阴极电流迅速增大, 开始析氢, 超出铵盐的缓冲范围; 在含有 Mn^{2+} 时, 从 0.60 V 扫描至 -1.00 V 同样没有看到峰形出现, 在 -1.00 V 处电流也开始迅速增大, 大量析氢, 负向继续扫描至 -1.60 V 回扫, 出现一个小峰, 可能为锰的氧化峰. 由此, 金电极上的析氢电位远远正于锰的还原电位, 也没有发现锰的欠电位沉积实验现象.

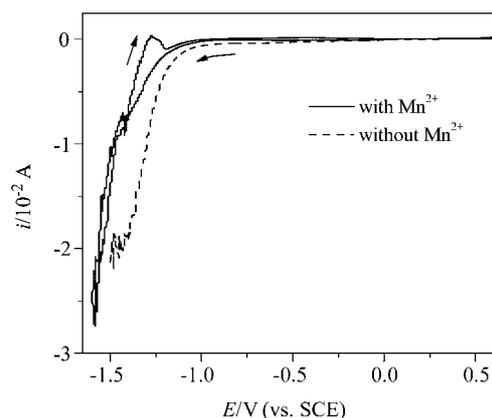
图 3 金电极在不同溶液中的伏安曲线: 实线为在 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}+0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnCl}_2$ 中; 虚线为在 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液中Figure 3 Voltammograms of Au electrode in different solutions: $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ solution with $0.4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnCl}_2$ (solid line) and without MnCl_2 (dash line)Potential scan rate: $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 4 示出铅电极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ (NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中加 MnSO_4 (实线) 和没加 MnSO_4 (虚线) 的 CV 曲线. 如图 4 所示, 有 Mn^{2+} 和无 Mn^{2+} 溶液中均在 -0.55 V 显著出现阴极峰 C_1 , -0.40 V 显著出现阳极峰 A_1 , 此为铅电极自身发生氧化还原 ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.37\text{ V vs. SCE}$) 的电流峰. 因此, 为排除铅电极自身发生氧化还原反应, 电位扫描范围选在 $-0.80\sim-1.70\text{ V}$ 之间. 图 4 中(b)图为局部放大图, Mn^{2+} 的存在(如实线所示)导致阴极还原峰 C_2 (-1.65 V) 和阳极氧化峰 A_2 (-0.80 V) 的出现. 进一步的实验验证 C_2 为 Mn^{2+} 还原为 Mn 的本体沉积峰, 在 -1.68 V 恒电位电解获得的块体金属进行了 EDS 分析, 结果显示为金属锰(见图 5). 因铅为高氢超电势金属, 析氢电位较负, 利于研究锰的电沉积还原反应, 但在 MnSO_4 溶液中没有发现 Mn 欠电位沉积现象.

图 6 为铅电极分别在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ (虚线) 和 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnCl}_2+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液(实线)中的 CV 曲线. 如实线所示, 溶液中含 Mn^{2+} 时, 电位负向扫描至 -1.40 V 处有明显阴极还原电流峰 C_1 , 电位继续

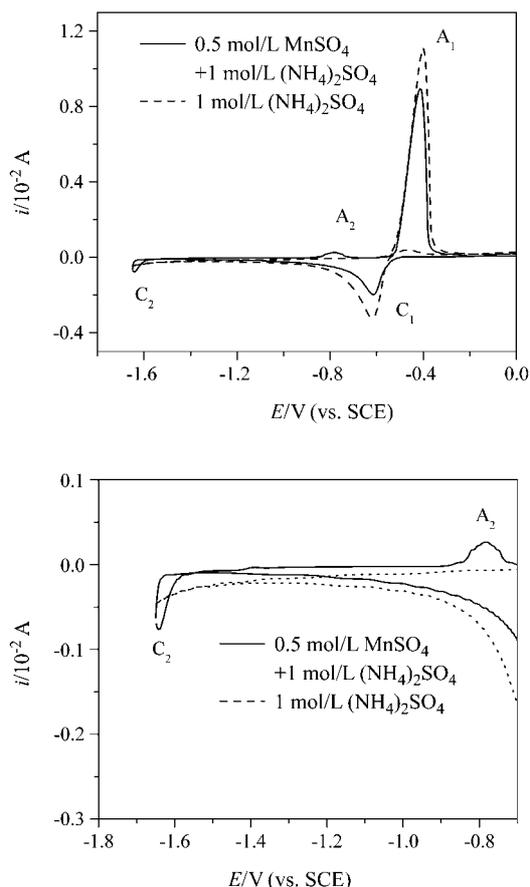


图 4 (a) 铅电极在不同溶液中的循环伏安图: 虚线为在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中; 实线为在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中; (b) 放大图

Figure 4 (a) Cyclic voltammograms of Pb electrode in different solutions: $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution (solid line) and $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (dash line); (b) is a enlarged picture

Potential scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

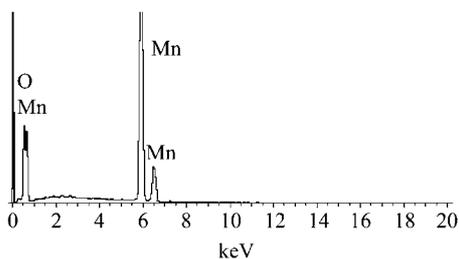


图 5 铅电极在 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MnCl}_2 + 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中恒电位 ($E = -1.68 \text{ V}$) 电解获得的块体金属的 EDS 图

Figure 5 A EDS polt of the deposition onto Pb electrode at $E = -1.68 \text{ V}$, $t = 10 \text{ min}$ from solution: $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MnCl}_2 + 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$

负向扫描至 -1.65 V 时, 阴极电流迅速增大. 电位扫描至 -1.70 V 正向回扫, 在 -1.55 V 处形成电流交叉环. 电流交叉环的形成表明有新相生成, 进一步说明了阴极

电流峰 C_2 (-1.65 V) 为锰的本体沉积峰, 形成新的金属相, 与图 5 中 EDS 分析结果相符. 如虚线所示, 溶液中没有 Mn^{2+} 时, C_1 和 C_2 峰均消失. 因此, 在电位 -1.40 V 处的阴极电流峰 C_1 就是锰的欠电位沉积峰.

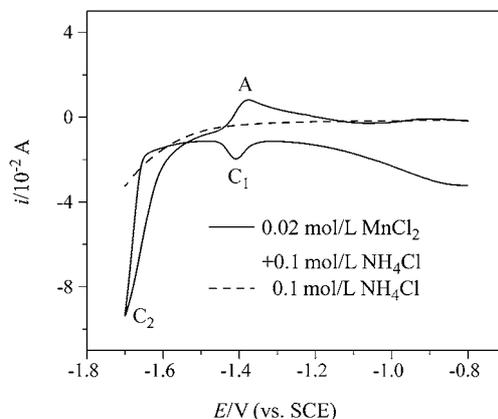


图 6 铅电极在不同溶液中的伏安图: 虚线为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中; 实线为在 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MnCl}_2 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中

Figure 6 Voltammograms of Pb electrode in different solutions: (a) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ solution (dash line) and (b) $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MnCl}_2 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ (solid line)

Potential scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

比较理论计算结果与电化学实验结果, 很显然, 理论计算表明 Mn^{2+} 能在金电极表面发生欠电位沉积, 而金在含 Mn^{2+} 溶液中的电化学实验没有观察到 Mn^{2+} 的欠电位现象, 主要原因是金为低氢超电势金属, 在 -1.00 V 处就发生析氢反应, 不利于观察锰的电沉积现象. 理论计算 Mn^{2+} 不能在铅表面发生欠电位沉积, 而铅在含 Mn^{2+} 溶液中的电化学实验观察到 Mn^{2+} 的欠电位现象, 主要原因是理论计算没有考虑到阴离子特性吸附以及溶剂的影响. 另外, 与铅电极在 MnSO_4 溶液中 CV 图比较, 铅电极在 MnCl_2 溶液中 CV 图中出现 Mn^{2+} 的欠电位沉积峰, 表明 Cl^- 有利于 Mn^{2+} 的欠电位沉积, 这可能因为锰吸附在铅表面使得零电荷电位发生了负向偏移, 更利于 Cl^- 的特性吸附, 导致欠电位吸附的锰更加稳定.

4 结论

理论模型假设在不同金属不同晶面上生成紧密 2D 相欠电位沉积层, 通过密度泛函计算, 从能量的角度证明了锰在 Au 表面可发生欠电位沉积, 而在 Pb 表面不能发生欠电位沉积. 通过循环伏安实验, 得到如下结论: 由于金为低氢超电势金属, 易发生析氢反应, 在 -1.00 V 处(均远远正于锰的电沉积电位)发生剧烈析氢反应, 不利于研究锰的电沉积还原反应; 相对于金, 铅为高氢

超电势金属, 不易发生析氢反应, 利于研究锰的电沉积还原反应, 在 MnCl_2 溶液中于 -1.40 V 处观察到 Mn 欠电位沉积峰. 理论计算与电化学实验结果的差异, 主要因为理论计算没有考虑阴离子特性吸附与溶剂作用的影响, 理论计算模型是实际电化学实验体系的一个理想模型. 因此, 考虑溶剂与其他粒子共吸附的影响, 构建更合理的计算模型是我们进一步研究的内容.

References

- 1 Mendoza-Huizar, L. H.; Robles, J.; Palomar-Pardave, M. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *521*, 95.
- 2 Z. de Araujo, J. A. M.; de Castro, M. D. R.; Lins, V. D. C. *Hydrometallurgy* **2006**, *84*, 204.
- 3 Ilea, P.; Popescu, I.; Urda, M.; Oniciu, L. *Hydrometallurgy* **1997**, *46*, 149.
- 4 Gong, J.; Zangari, G. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, c209.
- 5 Diaz-Arista, P.; Antano-Lopez, R.; Meas, Y.; Ortega, R.; Chainet, E.; Ozil, P.; Trejo, G. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 4393.
- 6 Zhu, W.; Yang, J.-Y.; Zhou, D.-X.; Fan, X.-A.; Duan, X.-K. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2273 (in Chinese). (朱文, 杨君友, 周东祥, 樊希安, 段兴凯, 化学学报, **2007**, *65*, 2273.)
- 7 Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W. J. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2559.
- 8 Budevski, E.; Staikov, G.; Lorenz, W. J. *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, **1996**, pp. 52~62.
- 9 Oviedo, O. A.; Leiva, E. P. M.; Rojas, M. I. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3526.
- 10 Delley, B. *Comput. Mater. Sci.* **2000**, *17*, 122.
- 11 Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7756.
- 12 Herrero, E.; Buller, L. J.; Abruna, H. D. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1897.
- 13 Neugebauer, J.; Scheffler, M. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 16067.

(A0806191 Chen, J.; Fan, Y.)