

Mn(II)/Mn(III)电对在硫酸溶液中氧化还原行为

米常焕 夏 熙 张校刚

(新疆大学应用化学所, 乌鲁木齐 830046)

摘要 采用循环伏安法对 Mn(II)/Mn(III)电对在硫酸溶液中铂电极上的氧化还原与 Mn(II)浓度、酸浓度、扫描速率、温度以及对流因素的函数关系进行了研究. 结果发现, Mn(II)在铂电极上 Mn(II)的氧化及 Mn(III)的还原均受扩散控制; 升高温度和磁搅拌均能增加 Mn(II)氧化为 Mn(III)的速率; 增加酸浓度和 Mn(II)浓度有利于增加 Mn(III)的稳定性, 减少 Mn(III)的歧化和水解.

关键词: Mn(II)/Mn(III)电对, 电化学氧化, 电化学还原, 循环伏安, 酸溶液

中图分类号: O646

开发新型高效且对环境安全的储能装置一直是人类所关注的. 在过去的五十年中, 出现了几种新兴的电化学储能装置系统. Thaller^[1]首先提出了氧化还原液流电池(redox flow cell)的概念. 这种电池没有固态反应, 不发生电极物质结构形态的改变, 而且价格便宜、寿命长、可靠性高、操作和维修费用低^[2], 因此在最近几十年中得到了迅速发展^[3-7]. Mn(II)/Mn(III)氧化还原电对在酸性溶液中的电位为 1.51 V (*vs.* NHE), 适合于作为氧化还原液流电池的正极活性电对. Messaoudi B 等人^[8]研究了 Mn 在 1 mol · L⁻¹ NaOH 经过 Mn³⁺、Mn²⁺钝化生成锰氧化物; Nijjer S 等人^[9]研究了在 2 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中 Mn²⁺的氧化和 MnO₂ 的还原. 在高酸度范围内, 前人研究集中在 Mn(II)/Mn(III)用于间接有机电合成^[10]及其电解动力学方面^[11], 而该电对用作液流电池正极还未见报导. 因此本文采用循环伏安法研究 Mn(II)浓度、酸浓度、扫描速率、温度以及对流因素对 Mn(II)/Mn(III)在硫酸溶液中铂电极上氧化还原行为的影响, 考察电极的充放电性能、电极反应的难易程度、可逆性、析氧特性, 为确定合适的电解液组成和充放电条件提供依据.

1 实验

1.1 铂工作电极预处理

为得到可重现的电极表面, 测试前铂工作电极(213 型铂电极, 上海伟业仪器厂)应进行如下预处理. 铂电极先用 JY92-2D 超声波细胞粉碎机(宁波新芝科器研究所)在 6.3 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中超声清洗 10 min, 再以 50 mV · s⁻¹ 的速率在 -1.0 ~ 1.0 V 电位范围内扫描 20 min, 得一可重现的曲线.

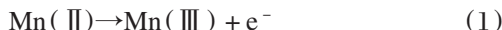
1.2 循环伏安测试

测试装置为常规三电极体系. 铂工作电极面积为 A = 0.10 cm², 辅助电极为大铂片, 参比电极采用 Hg/Hg₂SO₄(上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂制造, 其标准电极电位为 0.658 V *vs.* NHE. 若未加说明, 电位全部相对于该电极电位). 循环伏安测试由 CHI660 电化学工作站(CH 仪器公司)控制并记录曲线. 标准测试条件为: 电解液 0.25 mol · L⁻¹ MnSO₄(A. R.) + 6.3 mol · L⁻¹ H₂SO₄, 温度为 25 °C. 无强制对流(即不加搅拌条件), 若未加说明, 扫描速率均为 1 mV · s⁻¹. 从平衡电位处开始扫描, 起扫为正向, 扫描范围为 -0.1 ~ 1.0 V. 相对于标准测试条件, 各因素的变化范围为: [Mn(II)] = 0.01 ~ 0.5 mol · L⁻¹, [H₂SO₄] = 4.6 ~ 7.5 mol · L⁻¹. 扫速范围: 0.5 ~ 40 mV · s⁻¹. 温度范围: 25 ~ 50 °C. 强制对流采用磁搅拌获得.

2 结果讨论

2.1 硫酸浓度的影响

用下式表示 Mn(II) 氧化为 Mn(III):



Mn(III) 在溶液中稳定性差, 易发生歧化反应和水解反应:



而 MnOOH 进一步氧化为 MnO₂, 生成的 MnO₂ 覆盖在铂电极表面, 影响 Mn(II) 的进一步氧化和结果的重现性. 根据文献报导^[12], Mn(III) 在有过量 Mn(II) 的硫酸浓度为 4.6 ~ 7.5 mol · L⁻¹ 的水溶液中能稳定存在, 因此本文选择该硫酸浓度范围研究其对 Mn(II)/Mn(III) 氧化还原行为的影响.

图 1 为铂电极在 6.3 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安行为. 在还原分支上 0.10 V 附近均出现一很小的还原峰. 这是铂氧化物的还原峰, 因为 Mn(II) 的氧化电位较高 (1.51 V vs. NHE), 铂电极表面不可避免地被氧化物覆盖, 所以回扫时出现了铂氧化物的还原峰. 当氧化电位大于 1.0 V 时, 电流密度明显增大, 这是析氧所致. 图 2 给出了硫酸浓度分别为 4.6、6.3、7.0、7.5 mol · L⁻¹ 时, 0.25 mol · L⁻¹ MnSO₄ 在铂电极上的循环伏安图谱对比. 从图中可以看出, 随酸浓度增大, 氧化及还原峰电位均向正向移动, 说明其与 Mn(II)/Mn(III) 电对的电极电位有关. 根据张国衡等人^[13]提出的电极反应式, $\text{Mn(II)} + \text{HSO}_4^- = \text{MnSO}_4^+ + \text{H}^+$, 由能斯特方程得 $E = E^\circ + k \lg[\text{H}^+]$ ($k > 0$, k 为常数), 以 $E \sim \lg[\text{H}^+]$ 作图应为一直线.

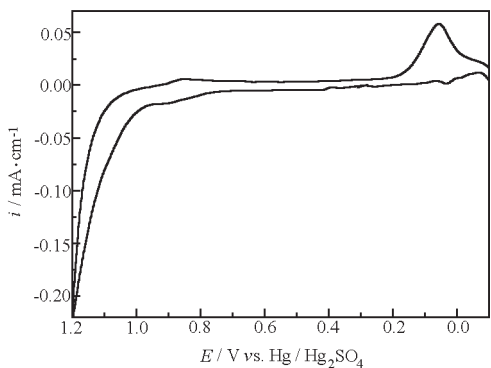


图 1 铂电极在 6.3 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安行为

Fig. 1 Cyclic voltammetry on Pt electrode in 6.3 mol · L⁻¹ H₂SO₄

$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $v = 1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

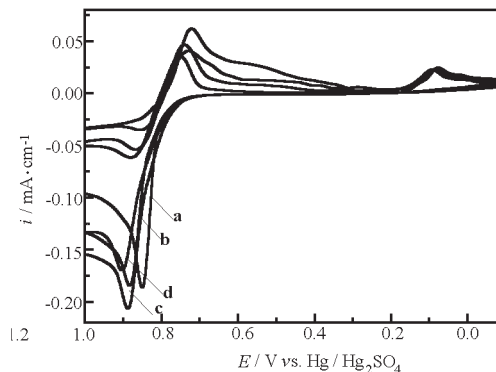


图 2 0.25 mol · L⁻¹ MnSO₄ 在铂电极上不同硫酸浓度时的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry of Pt electrode in 0.25 mol · L⁻¹ MnSO₄ with varying H₂SO₄ concentration

[H₂SO₄]/mol · L⁻¹: a) 4.6; b) 6.3; c) 7.0; d) 7.5; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $v = 1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

实验中发现, 在所研究的硫酸浓度为 4.6 ~ 7.5 mol · L⁻¹ 的范围内, 电位增大到氧化峰电位时, 电极周围的溶液变红, Mn(II) 氧化为 Mn(III), 没有出现 Nijjer 等人^[9]的电极表面覆盖有黑色沉积物的现象, 说明 Mn(III) 没有继续被氧化, 也没有发生歧化和水解反应. 由文献^[12]知: Mn(III) 在 6.3 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中被水还原的速率最小 (半衰期为 30 个月), 因此以该浓度作为电解液的酸度条件.

2.2 扫描速率的影响

图 3a 给出了不同扫速时铂电极在 0.25 mol ·

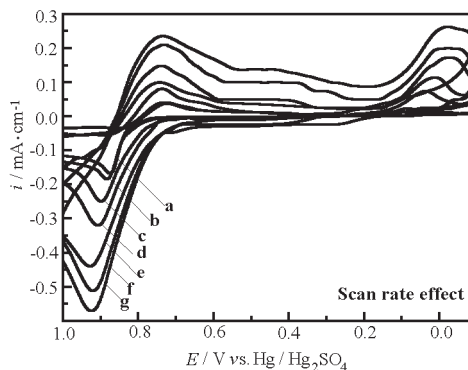


图 3a 0.25 mol · L⁻¹ MnSO₄ + 6.3 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 体系在铂电极上不同扫速时的循环伏安曲线

Fig. 3a Cyclic voltammograms of 0.25 mol · L⁻¹ MnSO₄ in 6.3 mol · L⁻¹ H₂SO₄ solution on Pt electrode

$v/\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: a) 0.5; b) 1; c) 5; d) 10; e) 25; f) 30; g) 40. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

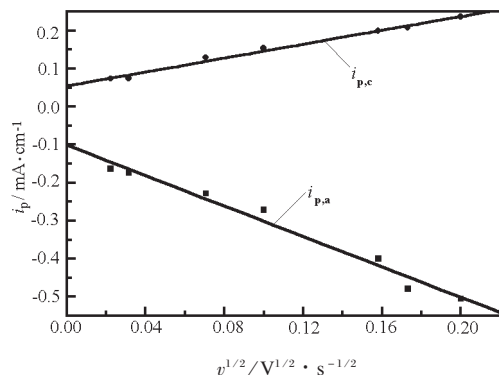


图 3b $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系铂电极上的峰电流与扫描平方根的关系

Fig. 3b Plot of peak current vs. $v^{1/2}$ for $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution on Pt electrode

$\text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中典型的循环伏安曲线对比. 除了在还原分支上 0.10 V 附近均出现铂氧化物的还原峰外, 该曲线有如下特征: (1) 在 $+0.9 \text{ V}$ 、 $+0.7 \text{ V}$ 左右分别出现 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化电流峰和 $\text{Mn}(\text{III})$ 的还原电流峰; (2) 随扫速增大, 氧化峰电位向正方向移动, 而还原峰电位几乎不变; 对电极反应 $\text{Mn}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{III}) + \text{e}^-$, 如图 3b 所示, 其峰电流 $i_{p,a}$ 、 $i_{p,c}$ 与扫描速度的平方根 $v^{1/2}$ 呈线性关系, 这表明 $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{II})$ 电对在静止铂电极上的氧化还原反应均受扩散控制^[14-15]; (3) 在阴、阳极支上, 伏安曲线均出现电流平台, 且随扫速增加, 平台电流增大. 为了说明该平台的意义, 取还原分支上 0.5 V 时不同扫速下的平台电流密度 i_p 对扫速 v 作图 (图 3c), 可知二者呈线性关系, 平台电流可归为一电容器的充电电流, 根据 $i = C(dE/dt)$ ^[8], 电容估计值为: $2.05 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这一近似恒定的值可认为其是一物理电荷储存过程而非氧化还原响应; (4) 随扫速减小, 循环伏安曲线交叉, 这是因为初始物质为 $\text{Mn}(\text{II})$, 扫速又很慢, 使远离电极表面的 $\text{Mn}(\text{II})$ 有足够的时间向电极表面扩散, 而当由正向扫描向负向扫描转变时, 电极表面附近的 $\text{Mn}(\text{II})$ 未能完全被氧化, 浓度仍然很大, 因此在回扫的高电位区先继续出现 $\text{Mn}(\text{II})$ 的氧化曲线并与正扫时的氧化曲线交叉, 然后才出现 $\text{Mn}(\text{III})$ 的还原曲线.

2.3 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度的影响

图 4a 给出了铂电极在 $6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中不同 MnSO_4 浓度下的循环伏安行为对比. 由图可

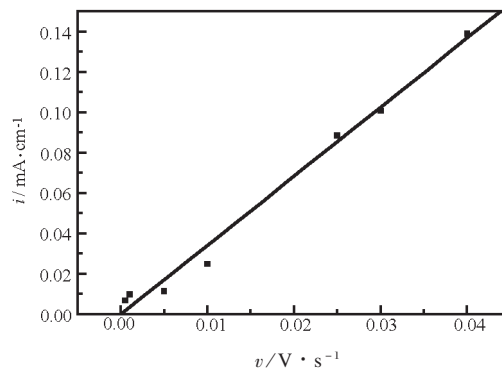


图 3c $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 在铂电极上平台电流对扫描速率作图

Fig. 3c Plot of plateau current vs. v for $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

知, 随 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度增大, 氧化及还原峰电流密度均增加. 这是因为循环伏安曲线中峰电流与反应物的浓度成正比例^[16]. 图 4b 为峰电流对 $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度的关系, 线性很好. 而氧化及还原峰电位均向负向移动. 同理, 根据电极反应式由能斯特方程得 $E = E^\circ - k \lg[\text{Mn}(\text{II})]$ ($k > 0$, k 为常数), $E \sim \lg[\text{Mn}(\text{II})]$ 为直线关系. 从图中还可看出, $\text{Mn}(\text{II})$ 浓度越大, 峰电流和峰面积越大, 电极的充放电容量越大. 因此活性物质的浓度选择饱和的 MnSO_4 溶液, 以便给出较大的体积比容量.

2.4 温度和强制对流的影响

图 5 是铂电极在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 6.3$

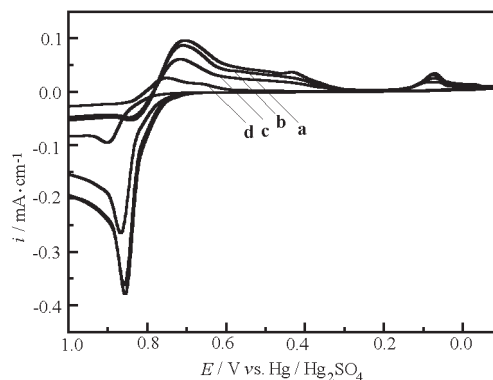


图 4a 铂电极在 $6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中不同 MnSO_4 浓度时的循环伏安行为

Fig. 4a Cyclic voltammetry of Pt electrode in $6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ with varying MnSO_4 concentration [MnSO_4]/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a) 0.70; b) 0.60; c) 0.40; d) 0.1 $T = 25^\circ \text{C}$, $v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

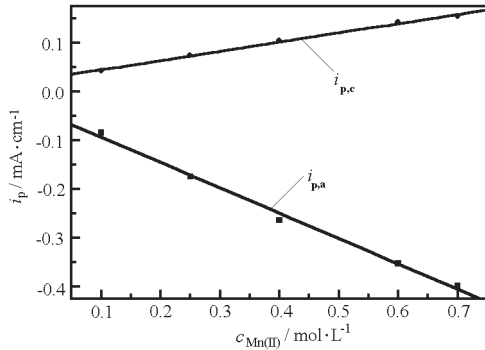
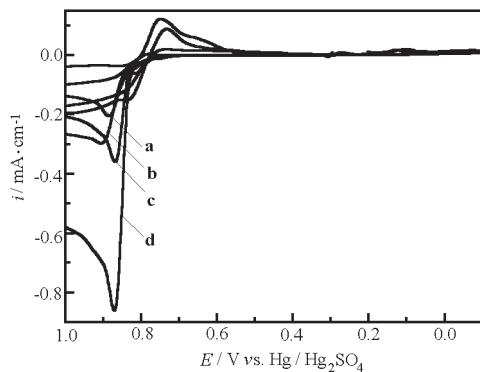


图 4b 峰电流密度与 Mn(II) 浓度关系

Fig. 4b The relationship of peak current density
vs $c_{\text{Mn(II)}}$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同温度和有、无强制对流条件下的循环伏安曲线。将 a、c 和 a、b 对比可知, 升温或施加强制对流, 氧化峰电流均增加, 但搅拌使氧化峰电流增加幅度比温度从 25 °C 升到 50 °C 增加的幅度大。这是因为 Mn(II) 的氧化、Mn(III) 的还原均受扩散控制, 而反应在电极/溶液界面处进行, 升温 and 搅拌均使 Mn(II) 向界面扩散速度加快, 所以氧化电流密度增加。而 Mn(III) 的初始浓度为零, 一方面生成的 Mn(III) 从界面向溶液本体扩散, 使其浓度减小; 另一方面升温 and 搅拌使 Mn(II) 的氧化速率增加, 生成的 Mn(III) 增多, 又使其浓度增大, 两种相反作用竞争的结果使 Mn(III) 的还原峰

图 5 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系在铂电极上不同温度和搅拌条件时的循环伏安曲线Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pt electrode in $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4 + 6.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution with varying temperature and stirring condition

a) 25 °C without stirring; b) 25 °C with stirring;
c) 50 °C without stirring; d) 50 °C with stirring

电流密度在 25 °C 时施加强制对流比未施加加大(曲线 a、b 对比可知), 50 °C 时施加强制对流比未搅拌时反而小(曲线 c、d 对比可知), 也说明温度的高低和搅拌强度的大小对两种相反作用的影响。从图中还可看出, 50 °C 时氧化及还原峰电位比 25 °C 时均向负移。根据能斯特方程, 升温则电位减小, 温度相同时搅拌对峰电位的影响较小, 也没有规律性。

3 结论

根据以上分析可知, 在静止铂电极上, Mn(II) 氧化为 Mn(III) 及 Mn(III) 的还原均受扩散控制; 增加硫酸浓度或降低 Mn(II) 浓度可使 Mn(II)/Mn(III) 电对的电位增大, 且符合能斯特方程, 说明 H^+ 参与该电对的氧化还原反应; 增加酸度和 Mn(II) 浓度可抑制可能中间体 MnOOH 的生成, 减少 Mn(III) 的歧化和水解, 提高 Mn(III) 的稳定性; 升温或施加强制对流能提高 Mn(II) 氧化及 Mn(III) 还原的速率, 但 Mn(II) 氧化速率增加的幅度较大。

References

- Thaller L. US Patent: 399 6064, 1974, 123
- Thaller L H. US National Aeronautics and Space Administration, Department of Energy, NASA, TMM-79, 143, 1979. 125
- Cui YH, Meng FM. *Chinese Journal of Power Sources*, **2000**, **24** (6): 356 [崔艳华, 孟凡明, 电源技术 (*Dianyuan Jishu*), **2000**, **24**(6): 356]
- Maria S K, Christina P, Min C. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1999**, **2**(3): 121
- Toshiro H, Kazuhiko S, Tsutomu O. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**(4): 1305
- Xia X, Liu HT, Liu Y. *J. Electrochem Soc.*, **2002**, **149**(4), (in press)
- N Kausar J. *Appl. Electrochem.*, **2001**, **31**(12): 1327
- Messaoudi B, Joiret S, Keddou M, Takenouti H. *Electrochimica Acta*, **2001**, **46**(16): 2487
- Nijjer S, Thonstad J, Haaberg G M. *Electrochimica Acta*, **2000**, **46**(2/3): 395
- Kreysa G, Medin H. *J. Appl. Electrochem.*, **1986**, **16**: 757
- Kuhn A T, Randle T H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1983**, **79**: 417
- Selim R G, Lingane J J. *Anal. Chim. Acta*, **1959**, **21**: 536
- Zhang GH, Liu SL, Qi X. *Journal of Tianjin University*, **1989**, (4): 65 [张国衡, 刘淑兰, 齐欣. 天津大学学报 (*Tianjin Daxue Xuebao*), **1989**, (4): 65]
- Wang X Y, Yan J, Zhang Y S, Yuan H T, Song D Y. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, **28**: 1377

- 15 Zhang C, Park S M. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**: 2966
- 16 Teng Y Z, Xiang Z Y N, Jing S C, Measures of Electrochemistry .
Trans. Chen Z, Yao JN. Beijing: Peking University Press, 1995:
- 157 [藤嶋 昭, 相泽益男, 井上徹 著, 电化学测定方法 .
陈 震 姚建年译 . 北京: 北京大学出版社, 1995:157]

Redox Behaviours of Mn(II) / Mn(III) in Sulphuric Acid

Mi Chang-Huan Xia Xi Zhang Xiao-Gang

(*Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046*)

Abstract Oxidation of Mn(II) to Mn(III) and reduction of Mn(III) on platinum electrode in sulphuric acid were investigated by cyclic voltammetry as a function of the Mn(II) concentration , acid concentration, scan rate, temperature and convection. It was found that oxidation of Mn(II) and reduction of Mn(III) were mass transfer controlled. High temperature and stirring enhanced the oxidation rate of Mn(II) to Mn(III). Increase of acid concentration or Mn(II) concentration favours the stability of Mn(III), *i. e.* inhibits the disproportionation and hydrolysis of Mn(III).

Keywords: Mn(II) / Mn(III) redox, Electrochemical oxidation, Electrochemical reduction, Cyclic voltammetry, Acid solution