

## MnO<sub>2</sub> 电极的循环伏安光电化学测量

杨华铨\* 刘欣 蔡生民 周国定\*\*

(北京大学化学系, 北京 100871)

用循环伏安法的光电化学现场测量研究了 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>在充放电过程中的电化  
学和光电化学性质, $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>本身的光电流为正值,在阴极还原过程中光电流  
不断减小,由正值变为负值,说明 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>是*n*-型半导体,阴极还原过程相当于  
对 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>进行了*p*-型掺杂。

关键词: MnO<sub>2</sub> 循环伏安法 光电化学

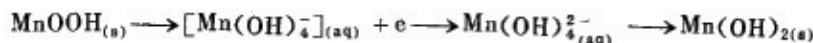
在碱性溶液中 MnO<sub>2</sub> 的放电机理,前人曾提出过质子-电子理论<sup>[1]</sup>。该理论认为 MnO<sub>2</sub> 的阴极还原是伴随着质子和电子进入 MnO<sub>2</sub> 晶格而发生的。(质子来自溶液中吸附在 MnO<sub>2</sub> 表面的水分子,而不是来自 MnO<sub>2</sub> 结合水中的 OH<sup>-</sup> 离子)<sup>[2]</sup>,在  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 被还原的初始阶段,只是 OH<sup>-</sup> 和 Mn<sup>3+</sup> 分别代替并占据了 O<sup>2-</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 的位置,而基本的晶体结构均未发生变化,这是一个均相还原过程,表示为:



随着反应的深化, MnOOH 能进一步被还原成 Mn(OH)<sub>2</sub>



这是一个溶解—还原—沉淀过程,即:



实验证明, MnO<sub>2</sub> 充放电反应的可逆性随着 OH<sup>-</sup> 浓度增大而减小。在 1 mol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液中, MnO<sub>2</sub> 只能被还原到 Mn(III), 这种电极活性的 Mn(III) 能有效地被重新氧化成 MnO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>

MnO<sub>2</sub> 电导率介于 10<sup>-6</sup> ~ 10<sup>3</sup> Ω<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>, 可以说它是一种半导体<sup>[4,5]</sup>, 利用半导体的光敏特性, 可以用光电化学的方法来研究 MnO<sub>2</sub> 的电化学行为。我们曾用压片的粉末 MnO<sub>2</sub> 电极, 在一定电势下, 测得其光响应, 证明在阴极极化下, MnO<sub>2</sub> 呈现 *n*-型半导体性质。本文在上述实验的基础上, 设计出循环伏安法的光电化学现场测量, 即把循环伏安法与光电化学测量相结合的方法, 同时记录在电势扫描过程中光电流(工作电极对光的响应)和暗电流(工作电极与对电极间的电流即极化电流)的变化情况。同单独的循环伏安法或光电化学测试方法相比, 可以为研究工作提供更多的信息。在此基础上测量了电解 MnO<sub>2</sub> 的光电响应, 得到了新的结果。

## 实 验

实验用三电极体系, 电沉积的  $\text{MnO}_2$  为工作电极, 铂片作辅助电极,  $\text{Hg}|\text{HgO}$ ,  $\text{KOH}$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 为参比电极, 本论文中所指电势均为相对此参比电极而言。电解质溶液为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ 。

本实验所用溶液均是 A. R. 试剂用重蒸水配制。电沉积的  $\text{MnO}_2$  电极的制备方法如下: 将清洁的铂片一面用环氧树脂封住后, 浸入  $89^\circ\text{C}$ – $99^\circ\text{C}$  的  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ MnSO}_4$  溶液中, 在电流密度为  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下, 阳极电解 2.5 小时<sup>[6]</sup>, 取出后用重蒸水冲洗干净, 并浸在重蒸水中 2 小时以上。

循环伏安法的光电化学测量线路框图如图 1。

电势扫描是从开路电势为起点, 扫描范围为  $-0.85 \text{ V}$ — $+0.65 \text{ V}$  [vs.  $\text{Hg}|\text{HgO}, \text{OH}^-$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )], 先阴极后阳极极化, 扫描速度为  $0.5 \text{ mVs}^{-1}$ 。扫描信号由自制的信号发生器通过恒电势仪 (EL-30 made in England) 加到工作电极与参比电极之间, 由恒电势仪的电流输出端得到常规的循环伏安图的电流信号, 59W 卤钨灯为光源, 光线经斩波器 (EG&C PARC 194A) 后可得频率为  $11 \text{ Hz}$  的方波光激励信号。斩波器同时输出同步的参考信号作为 PARC 5206 锁定放大器的参比信号。光电流

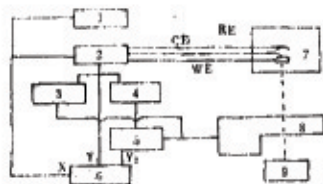


图1 循环伏安法的光电化学测量线路框图

1. 信号发生器 2. 恒电位仪 3. 双线示波器
4. 限幅保护 5. 锁定放大器 6. X-Y 记录仪
7. 电解池 8. 斩光器 9. 光源

Fig.1. Schematic diagram of the experimental apparatus

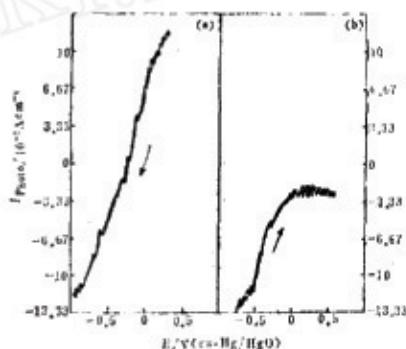


图2 (a)、(b)电沉积  $\text{MnO}_2$  电极的光电流-电势图

5206 锁定放大器参数: 灵敏度  $50 \text{ mV}$  时间常数  $3 \text{ s}$ , 相移  $-2^\circ$

恒电势仪电流量程置于  $1 \text{ mA}$  档图中箭头所示为电势扫描方向

Fig.2 (a)(b) Photocurrent versus potential on  $\text{MnO}_2$  electrode

响应由锁定放大器输出到 X-Y 记录仪 (LZ3-204 上海自动仪表二厂) 上记录, 并可与恒电势仪电流输出端的电流信号相比较。

我们对恒电势仪、斩光器和锁定放大器本身所产生的相位移均进行了测定, 结果表明总的相位移在  $\pm 5^\circ$  之内。由此可知, 假定锁定放大器的固定相移预置在  $0^\circ$  左右, 其输出如为正电势, 则代表获得正的光电流, 而正的光电流应该是  $n$  型半导体的光响应。反之, 负的则为  $p$  型响应。

锁定放大器输入灵敏度为  $50 \text{ mV}$ , 时间常数为  $3 \text{ sec}$ , 相移  $-2^\circ$ 。试验在室温下进行。

## 结 果 与 讨 论

电沉积  $\text{MnO}_2$  电极光电流-电势图和循环伏安曲线分别见图 2, a, b 和 c

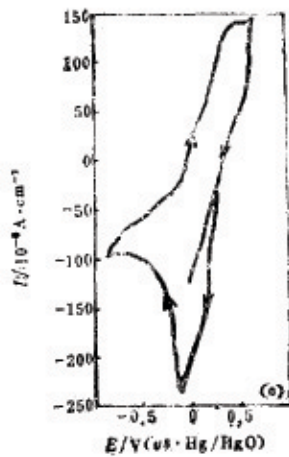


图2 (c) 电沉积  $\text{MnO}_2$  循环伏安图  
电压扫描速度  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  恒电势仪电流量程置于  $1 \text{ mA}$  档  
箭头所示为电势扫描方向  
Fig.2 (c) Cyclic Voltammogram  
of  $\text{MnO}_2$  electrode in  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$

由锁定放大器的输出可以看出, 在开路电势下, 光电流为正值, 说明  $\gamma\text{-MnO}_2$  是  $n$ -型半导体。阴极极化时, 光电流不断减小, 在  $-0.2 \text{ V}$  左右降为零, 进一步阴极极化则变为负值。当光电流由正变为负时,  $\gamma\text{-MnO}_2$  由  $n$  型变成  $p$  型, 转型的临界值与循环伏安图上阴极峰值电势相近。当电势回扫时, 光电流又逐渐回升, 但不能恢复到原值。这种现象正与  $\text{MnO}_2$  的充放电机理相吻

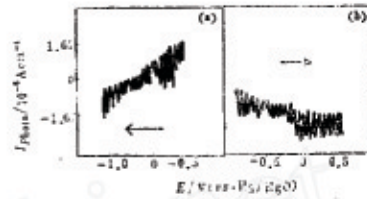


图3 (a) (b) 暗光时  $\text{MnO}_2$  电极光电流-电势图  
仪器参数同图2(c). (a) 箭头所指为电势扫描方向  
Fig.3. (a) (b) Photocurrent versus potential of  
 $\text{MnO}_2$  electrode without light

合<sup>[7]</sup>. 一种简单的看法认为阴极极化时,  $\text{MnO}_2$  被还原, 还原产物  $\text{MnOOH}$  同  $\text{MnO}_2$  相比, 相当于在  $\text{MnO}_2$  的晶体结构中加入了  $\text{H}^+$ , 即相当于对  $\text{MnO}_2$  进行了  $p$  型掺杂。

从与电沉积  $\text{MnO}_2$  的光电流-电势图相对应的循环伏安图可以看出, 氧化峰的面积小于还原峰, 所以被还原的  $\text{Mn(IV)}$  没有被完全重新氧化成  $\text{MnO}_2$ . 故  $\text{MnO}_2$  电极上仍有部分  $\text{MnOOH}$  存在。电势回扫时, 光电流不会恢复到原值。同此可以解释为:  $n$  型光响应开始时因被  $p$  型掺杂所补偿而减小, 继而由于过补偿而变成  $p$  型光响应。在逆向扫描时, 由于  $\text{MnOOH}$  不能完全被重新氧化, 这在光电流测量上也得到了证实。很明显, 光电化学方法提供了新的信

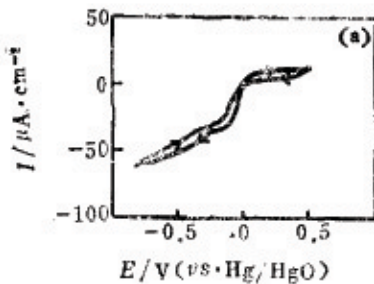


图4. (a) 光亮 Pt 片循环伏安图 扫描速度  
 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  恒电势仪电流量程置于  
 $1 \text{ mA}$  档箭头所示为电势扫描方向  
Fig.4 a) Cyclic voltammograms  
of Pt sheet in  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$

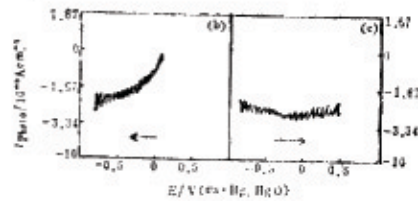


图4(b)(c) 光亮 Pt 片光电流电势图  
仪器参数同图2(a) (b) 箭头所示为扫描方向  
Fig.4(b)(c) Photocurrent versus potential  
on Pt sheet in  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$

息。进一步的研究正在进行之中，上述解释只是初步的。

图3是挡光时  $\text{MnO}_2$  电极的光电流-电势图，证实图2测出的的确是  $\text{MnO}_2$  电极的光电流。

图4(a)(b)(c)是光亮Pt片的循环伏安图和光电流电势图。由此可以看出，图2是  $\text{MnO}_2$  对光的响应而不是Pt片的响应。

## 结 论:

1)  $\gamma\text{-MnO}_2$  是一种  $n$  型半导体。

2) 电沉积  $\text{MnO}_2$  的光电流随阴极极化而变负，电势回扫时又回升，这是同前言部分所述的  $\text{MnO}_2$  的充放电机理相吻合的。

3) 循环伏安法的光电化学现场测量是研究电极反应的一种较为有效的实验方法。一个电极可以同时记录其光电流和暗电流随电势的变化情况。将电化学和半导体物理的知识相结合，可以为我们的研究工作提供更多的信息。另外，循环伏安法的光电化学现场测量所得结果也较直观，一目了然。

## 参 考 文 献

- [1] Kozawa, A., Powers, P. A., *J. Electrochem. Soc.* 1966, 113, 870
- [2] Fernandes, J. E., Derai, E. D., and Kamat Dalai, V. N. J., *Power Sources*, 1985, 16, 1-43
- [3] Kang, H. Y. and C. Liang, Charles, *J. Electrochem. Soc.* 1968 115, 6-10
- [4] Preisler, E., *J. Applied Electrochem* 1976, 6, 311-320
- [5] Xia Xi, Li Hong, Chen Zhenhai, *J. Electrochem. Soc. Abstract* 1988, No 11, 14
- [6] Kordesh, K., Gsellman, J., Pexi, M. Tomanatshoger, K and Chemelli, R., *Electrochem. Acta.* 1981, 26, 1495-1504
- [7] McBreen, J., *Power Sources*, 1975, 5, 525-538

## A PHOTOELECTROCHEMICAL STUDY OF CYCLIC VOLTAMMETRY OF $\text{MnO}_2$ ELECTRODE

Yang Huaquan\* Liu Xin Cai Shengmin

(Department of Chemistry, Peking University Beijing 100871)

Zhou Guoding

(Shanghai Institute of Electric Power)

### ABSTRACT

Electrochemical and photoelectrochemical properties of electrodepositing  $\gamma\text{-MnO}_2$  are studied when it is charged and discharged in  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-3}$  KOH using cyclic voltammetry and in-situ photoelectrochemical method. When  $\gamma\text{-MnO}_2$  is reduced, the photocurrent decreases from positive to negative. We concluded that  $\gamma\text{-MnO}_2$  is a  $n$ -type semiconductor, but it is  $p$ -type doped during the reduction processes.

**Keywords:**  $\text{MnO}_2$ , Cyclic Voltammetry method, Photoelectrochemical method