

DOI: 10.13208/j.electrochem.131167

Article ID:1006-3471(2014)05-0444-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(5): 444-451

Http://electrochem.xmu.edu.cn

利用 K-L 方程估算旋转圆盘电极体系 反应动力学电流的误差来源分析

陈 微, 廖玲文, 何政达, 陈艳霞*

(中国科技大学 化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 安徽 合肥 230026)

摘要: 旋转圆盘电极(RDE)体系主要用于低溶解度反应物的电极过程动力学研究. 在利用 RDE 技术研究不可逆电极反应动力学时, 人们常利用 Koutecky-Levich 方程排除传质的影响, 从总电流估算反应的动力学电流. 由于 K-L 方程是建立在系统满足稳态扩散模型的基础上, 实际运用时如果体系偏离稳态扩散, 就有可能对估算的动力学参数造成很大误差. 本文以氧气在多晶铂电极上的还原反应为例系统地估算了不同氧气浓度与电极转速下的误差, 结果表明低氧气浓度与低圆盘转速的情况不满足稳态扩散条件, 若此时仍根据 K-L 方程利用外推法进行分析, 误差可达 30%. 因此作者建议, 在 RDE 体系中利用 K-L 方程估算动力学参数时, 最好忽略低浓度与低转速下的数据, 直接使用较高浓度与较高转速下的数据进行计算与分析.

关键词: 气体电极反应; 旋转圆盘电极方法; K-L 方程; 扩散传质; 氧还原反应

中图分类号: O646

文献标识码: A

准确评价电催化剂对某一氧化还原反应的活性是正确理解其构效关系以及理性设计高效实用催化剂的前提^[1-2]. 通常用催化剂对某一反应的标准速率常数或者交换电流密度衡量其反应活性. 但是, 对很多的现实反应, 其标准反应速率常数并不能直接通过实验测得, 往往需要经过假设和外推处理才能获得. 因此, 实验电化学工作者经常用特定电位下反应电流密度等来衡量电催化剂的反应活性. 这一方法对反应物浓度很高、传质影响很小的体系很可靠. 但对于同时受传质和动力学影响的反应就必须非常谨慎. 此时, 反应物在电极/溶液界面附近的浓度将低于其在溶液本体的浓度, 并在电极表面与溶液本体之间建立扩散层. 在扩散层内, 没有溶液流动, 物质传递仅由扩散实现. 扩散层的存在使得反应物在液相的扩散传质对实验观测的反应动力学电流产生很大影响, 传质甚至可成为整个电极反应的决速步骤. 这种影响在溶解度较低的气体电极体系尤为明显. 为了有效排除传质的影响, 在水溶液中考察气体电极反应时常用旋转圆盘电极(RDE)方法^[3-4]. 该方法通过使电极在溶液里以一定的角速度 ω 旋转, 使液体沿

着旋转轴向输送到电极表面然后沿电极径向甩出, 由此在扩散层与溶液本体之间建立强制对流. 结果使得扩散层被“压缩”, 浓度梯度增大, 扩散速率提高.

如果 RDE 工作条件满足稳态扩散的条件 (即反应消耗反应物的速度与由体相扩散到表面的速度一致), 此时的传质、传荷情况可结合对流-扩散方程以及法拉第定律来定量描述. 根据实验确定的边界条件, 可解出在任意反应时刻, 扩散层内反应物、产物的浓度分布, 并由此求得完全由扩散传质控制条件下的 Levich 方程:

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c^b \quad (1)$$

其中, 参数 i_L , n , F , ν , ω , D , c^b 分别是反应的极限扩散电流, 转移的电子数、法拉第常数、溶液黏度、圆盘电极的转速, 反应物的扩散系数及其在溶液本体的浓度. 由 Levich 方程出发, 对于不可逆电极反应, 在传质与动力学混合控制区, 总反应电流 i 满足 Koutecky-Levich 方程:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2)$$

其中, i_k 为对应电位下的反应完全由动力学过程控

制的反应电流:

$$i_k(E) = nFAk_f(E)c^b \quad (3)$$

当反应完全由动力学控制时(传质速率远大于反应消耗的速率),反应物的表面浓度与体相浓度相等,而在混合控制区,反应物的表面浓度 $c^s < c^b$. 在 K-L 方程中, i^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 呈线性关系. 因此,对不可逆电极反应,既可通过测量某一电极转速下的极化曲线,将每个电位下的反应电流值以及该转速下的极限扩散电流 i_L 直接代入(2)式的左边等式求解对应电位下反应的动力学电流 i_k ,又可以将一系列不同转速下记录的极化曲线中在某一恒定电位下反应电流取出,以 i^{-1} 对 $\omega^{-1/2}$ 作图,由截距 i_k^{-1} 求算 i_k ^[5]. 在此之后只需测得活性面积,便可得到动力学电流密度,并由此推得对应电位下的反应速率常数,根据不同电位下的动力学电流或速率常数可求得反应的传递系数等重要动力学参数. 上述方法在利用 RDE 方法研究气体电极反应动力学中被广泛采用^[6-7].

但是,考虑到在推导 K-L 方程时使用了稳态扩散假设(反应物在空间的浓度分布不随反应时间而变化),在实验测量总电流时并不能保证体系完全符合 K-L 方程推导所需要的条件,而这些偏差将导致由 K-L 方程求算的动力学电流存在偏差,这种偏差可能会给后续推断反应动力学参数以及推断催化剂构、效关系带来很大的误差甚至错误的结论^[8-9]. 因此,有必要系统地对这一问题进行系统研究. 针对上述问题,本文在不同氧气浓度的溶液中考察了多晶铂电极上氧还原反应行为,并估算了实际反应体系在不同程度偏离稳态扩散的条件下,将某一转速下的 i - E 数据代入 K-L 方程计算动力学电流以及综合各转速下的数据运用外推法估算动力学电流这两种方法分别可能造成的误差.

1 实验

使用的工作电极是 Pt 盘旋转电极(Pine Instrument),实验前电极先用 Al_2O_3 抛光粉依次抛光清洗待用. 所有的电化学测量都在两腔室的玻璃电解池中进行,其中参比电极与对电极分别为可逆氢参比电极与铂丝,支持电解质溶液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液. 电极电势由 CHI 760E 型恒电位仪控制(上海辰华),文中所有电位都相对于可逆氢参比电位. 利用电流中断法测得工作电极与参比电极的 Luggin 毛细管之间的溶液电阻约为

100Ω ,在记录氧还原的极化曲线时,利用 CHI 760E 的自动补偿功能将溶液电阻补偿到 98%左右^[10].

实验前向电解质溶液通入氮气(99.99%,南京特气)20 min 直至饱和,通过循环伏安扫描确认得到多晶 Pt 的特征循环伏安曲线. 含不同 $O_2:N_2$ 比例(10%~100%,99.99%,南京特气)的混合气体通过使用两个气体流量计控制氧气和氮气的流速并在出口进行混合实现. 测量氧还原的极化曲线前,先向溶液中通入 $O_2:N_2$ 混合气,时间为 15 min 以上使之达到饱和. 测量过程中,电解池上方一直保持通同组成的气体. 利用旋转圆盘电极系统和循环伏安法进行氧还原反应的测试,工作电极的转速利用旋转马达(Pine Instrument)来控制,电极电势的扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 所有的实验均在室温(约为 25°C)下进行.

2 结果与讨论

2.1 不同转速和氧气浓度下氧还原的极化曲线

图 1 给出的实验所用多晶 Pt 盘电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中的基本循环伏安曲线,其特征形状与文献报道的基本一致,表明所用多晶铂电极表面已打磨干净而且所用的电解质溶液也非常洁净. 图 2 给出的是通入的氮氧($N_2 + O_2$)混合气体中,氧气比例分别为 100%(A)、50%(B)、10%(C)时 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 的溶液中氧气在 Pt 盘电极上不同转速下还原的正向扫描极化曲线. 对比图中 3 组数据的曲线,可以看出随着氧浓度减小,氧还原电流明显降低. 由于在发生氧还原反应的同时,也在氢区以及氧区分别发生着氢的欠电位沉积以及 Pt 的氧化(图 1),这些电流会叠加在氧还原电流上,并在氧气浓度较低时在 i - E 曲线上明显表现出来(图 2C).

由于用 K-L 方程进行计算的反应电流 i 只能包含氧还原的电流,吸附 H 或 Pt 的氧化电流必须扣除,否则可能会给估算氧还原动力学参数造成不同程度的误差. 作者以扣除背景电流后的数据作为反应电流数值,取扣除背景电流后的 ORR 曲线中 0.4 V 至 0.6 V 下的电流平均值作为 i_L ,直接代入 K-L 方程计算得到各个电位下的动力学电流曲线. 因为动力学电流与本体浓度成正比(式 3),为了比较不同氧浓度下用 K-L 方程估算的速率常数 k_f ,必须对不同溶液中氧气的本体浓度作归一化. 本文中为了简化处理,作者在图 3 中直接给出

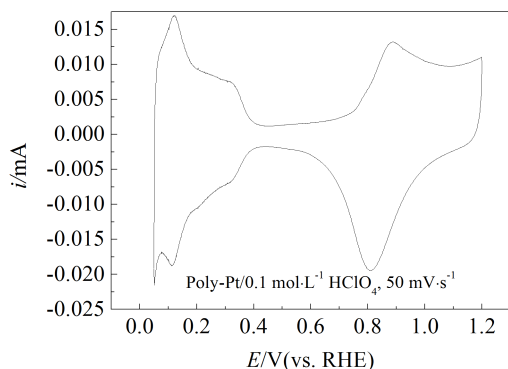


图 1 多晶Pt 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中的基本循环伏安曲线, 电势扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 1 Cyclic voltammetric curve for polycrystalline Pt electrode in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$, scan rate = $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

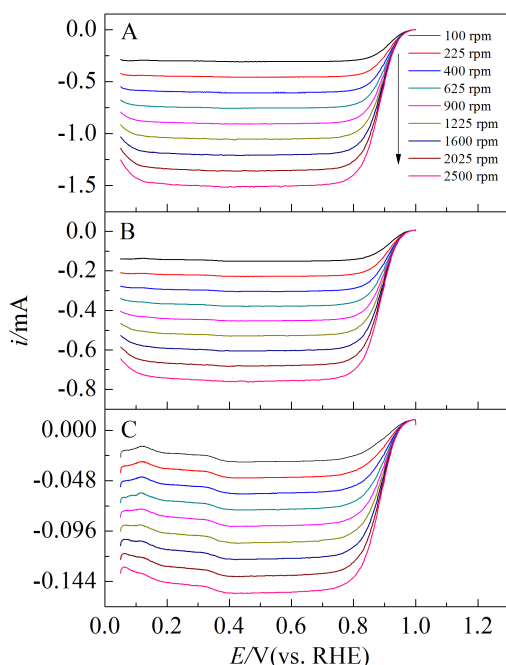


图 2 在氧气比例为 100%(A)、50%(B)、10%(C) 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中, 氧气在 Pt 盘电极上不同转速下还原的正向扫描极化曲线(原始数据, 未扣除背景电流)

Fig. 2 RDE polarization curves for ORR in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (original data), oxygen partial pressure ratio: A. 100%; B. 50%; C. 10%

了由 K-L 方程计算得到的动力学电流除以氧气比例得到归一化电流对电势的函数曲线。

从图 3 可以发现, A、B、C 中各条曲线随着扫描电势升高, 动力学电流在电势达到 0.9 V 后基本趋于一致, 此时从混合控制逐渐转变为动力学控

制。对于整个混合控制区, 随着圆盘转速提高, 各组的动力学电流曲线都有一个逐渐收敛的趋势(理论上计算值会趋近于真实值), 不同的是, 图 3A 中氧浓度较高, 曲线收敛程度高, 提高圆盘转速可以使计算所得的动力学电流以较快的速度逼近真实动力学电流(真实动力学电流对应完全不受传质控制下的情形, 实验条件下无法直接测量)。而图 3C 中氧浓度很低时, 曲线收敛程度较低, 提高圆盘转速只能使计算所得的动力学电流以比较缓慢的速度逼近真实动力学电流。这表明氧浓度很小时圆盘转速也很低时, 用 K-L 方程计算所得的动力学电流与真实值偏差较大, 所得的动力学参数偏差也较大(由于作者对氧本体浓度进行了归一化, 此时的动力学电流大小只与反应速率常数 $k_f(E)$ 成正比)这种条件下所得的数据既不能直接代入 K-L 方程求动力学电流, 也不能作为外推法的数据。

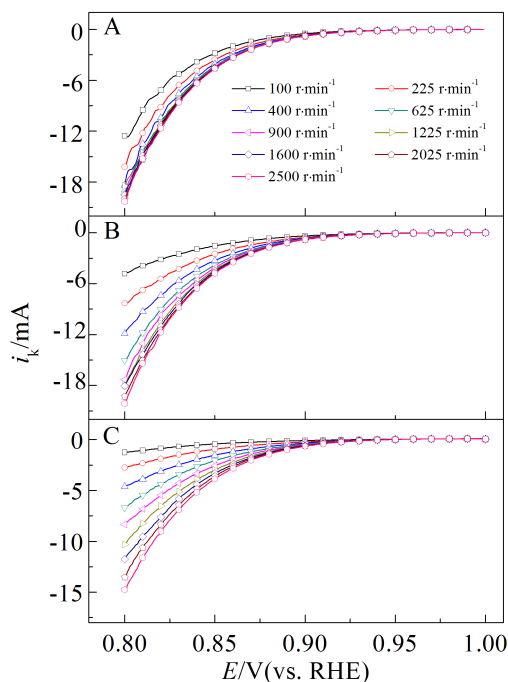


图 3 在氧气比例为 100%(A)、50%(B)、10%(C) 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 的溶液中氧气在 Pt 盘电极上不同转速下还原的正向扫描的动力学电流(已对氧本体浓度归一化)

Fig. 3 RDE kinetic currents for ORR in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (normalization for oxygen concentration), oxygen partial pressure ratio: A. 100%; B. 50%; C. 10%

为寻找适合获得动力学参数的反应条件与处理方法, 作者将在较高转速下 ($2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 不同

氧气浓度的溶液中测量得到的极化曲线进行了分析,由此得到不同氧浓度下氧还原动力学电流随电势的变化曲线(见图4,已对氧本体浓度归一化)。

由图4可见,在较高的圆盘转速($2500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)下,计算所得的动力学电流都比较接近不受传质控制时的真实动力学电流。但同时作者也发现一个问题:理论上在对氧浓度作归一化后,动力学电流应与浓度无关,然而实验在氧浓度非常低时的结果与其不一致。图中通入氧气的比例为10%、20%时,曲线并没有与其它比例下的曲线重合,相比之下偏小,显然这两组数据不适用于K-L方程。结合之前的结论可得,氧气比例为10%与20%时需要更高电极转速下的数据才能使计算出的动力学电流比较接近真实值。因此,仅从实验结果上看,在氧气浓度非常低、圆盘转速较低的情况下所得到的数据不适用于K-L方程,低浓度与低转速是估算动力学参数产生误差的来源之一,具体的原因会在下面的部分予以详细讨论。

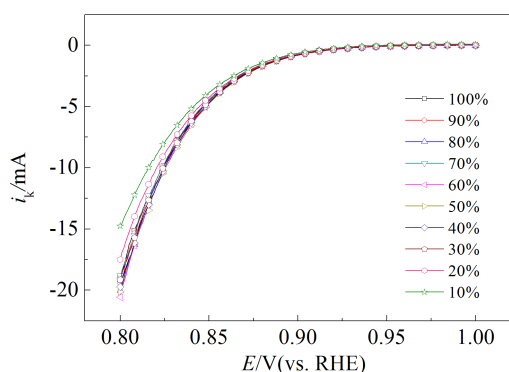


图4 在不同氧饱和度的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ 溶液中多晶铂电极上的氧还原动力学电流(已对氧本体浓度归一化)

Fig. 4 RDE kinetic currents for ORR in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$ (normalization for oxygen concentration), oxygen partial pressure ratio from 10% to 100%

2.2 关于K-L方程用于氧还原反应体系中适用性条件的具体分析

1) K-L方程适用条件的进一步分析讨论

对一般电极反应,其速率常数是电极电势函数,对一级反应,反应的内在动力学电流应该与反应物的体相浓度成正比(式3)。因此,由K-L方程出发,在对浓度归一化,转速一定的情况下极限扩

散电流以及相同电位下的反应动力学电流应该相等。这一理论预期与在氧气浓度较高、圆盘转速较高情况下的实验结果是一致的。但是从上面的分析可知,在氧气浓度非常低($20\text{ }^\circ\text{C}$ 以及1标准大气压时,氧气的溶解度是0.031体积每体积水)或者圆盘转速比较低时用K-L方程所计算出的动力学电流偏小,问题很可能是此时的实验体系并不满足建立K-L方程所需的稳态扩散条件,理论上只要时间足够长,稳态扩散层是必然能够建立的,此时也是必然可以利用K-L方程计算动力学电流的,但是由于实际条件下电势扫描速率较快(扫速太慢容易引入来自空气中污染物的干扰),体系是否能在扫至相应电势前建立稳态扩散层不得而知,有必要考虑建立稳态扩散层所需时间长短的问题。

在图5中,作者给出了不同控制条件下稳态扩散层内浓度分布的示意图^[1]。尽管在不同控制条件下,浓度分布曲线不相同,对满足半无限扩散的平面电极在稳态时,扩散层内浓度分布随离开表面的距离而线性增加,在电极表面应满足从溶液侧扩散到表面的物质正好被电极反应所消耗掉:

$$i_d = nFA D_0 \frac{c^b - c^s}{\delta} = i_k = A F k_i(E) c^s \quad (4)$$

其中, i_d 、 i_k 为扩散电流与动力学电流, c^s 为反应物在电极表面的浓度。由上式可知,在其它条件恒定时,不同的电势 E 会对应不同的表面浓度 c^s 。结合RDE实验过程,作者从电势为 0.05 V 扫到 1.0 V ,由于整个扫描过程是从极限扩散电流区到混合控制区,再到动力学控制区,因此在满足稳态扩散条件的情况下,反应物在电极表面的浓度是从几乎为零一直增大到几乎等于本体浓度。这个过程中,反应物在电极表面浓度的增大来源于扩散层内到表面的扩散速度大于电极反应消耗的速度。因此,建立稳态扩散所需时间就与扩散速率以及反应速度之差有关。而在RDE理论中扩散速率又与本体浓度与表面浓度之差以及圆盘转速有关($\delta_0 = 1.61 D_0^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$,在较小范围的浓度改变下扩散系数与黏度可以认为不变,扩散层浓度梯度正比于本体与表面浓度差,反比于扩散层厚度),反应速率则与电势有关。当扫至某一电势时,扩散速率与反应速率不匹配时,体系也就不满足稳态扩散条件。

进一步考虑由于反应速度与扩散速率不匹配而导致的体系不满足稳态扩散的情况,可以再细

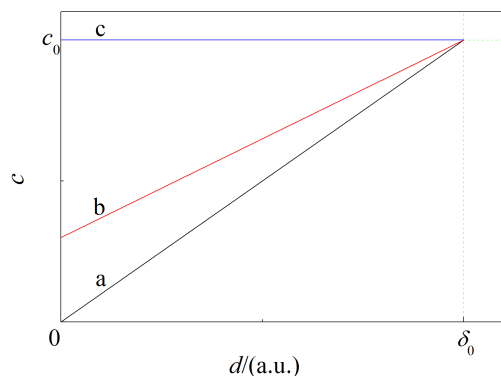


图 5 极限扩散(a)、混合控制(b)、动力学控制(c)条件下稳态扩散层内的浓度分布示意图^[1]

Fig. 5 Distribution of concentration in steady state diffusion layer: a. diffusion control; b. mixed control; c. kinetic control^[1]

分为两种情况,如图 6.一种是反应物在电极表面的浓度小于满足稳态扩散所需浓度(图 6c),当反应物的本体浓度很低或圆盘电极的转速过低时都很容易出现这样的结果.这时对应的反应动力学电流小于扩散电流,而外电路测得的总是反应过程中最慢的一步的电流大小,因而此时的结果会比满足稳态扩散时的动力学电流相比要偏小,图 7 从极限扩散电流区向动力学控制区正向扫描时的 i - E 曲线就是这种情形的一个典型实例;另一种情况则是反应物在电极表面的浓度大于满足稳态扩散所需浓度(图 6b),即在提高电势过程中,反应消耗的量远小于扩散到电极表面的量,反应物在电极表面过量积累,这时计算的结果会偏大.对应后一种情形的一个典型的例子就是当以很快的扫描速率从动力学控制区扫描至混合控制区,由于前面反应消耗的反应物偏少,造成短时间内表面附近的反应物浓度偏高,而在逆扫时会出现一个比极限扩散电流还大的电流峰(图 7).利用上述讨论的结果,作者也能解释这些问题:1. 为什么在混合控制区,电势越大,计算所得的动力学电流偏差越小;在电势较低区域,反应速率较快,扩散速率要花较长时间才能与之匹配,在较快的扫速下达不到稳态扩散条件;在电势较高区域,反应速率减小至较慢,扩散速率很快能与之匹配,在较快的扫速下也能达到稳态扩散条件.2. 为什么升高温度后体系可能不适用于 K-L 方程^[12-13];大多数气体溶解度随温度升高而减小,动力学常数则随之变大,会对应上述讨论中反应速率过大,扩散速率过小的情况.

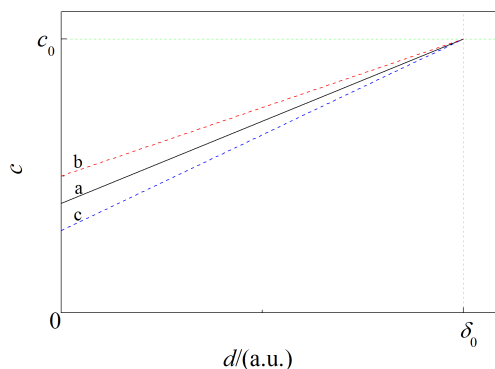


图 6 满足稳态扩散(a)不满足稳态扩散(b)、(c)情况下反应物的浓度随离开电极表面距离的分布示意图^[1]

Fig. 6 Distribution of concentration in diffusion layer: a. steady state; b, c. non-steady state^[1]

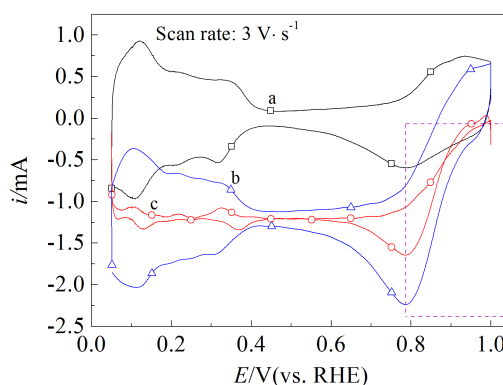


图 7 多晶 Pt 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中以 $3 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 快速扫描过程中记录的基本循环伏安曲线 (a); 氧还原极化曲线 (b); 扣除基本循环伏安曲线后的氧还原极化曲线 (c) 电极转速: $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 7 Cyclic voltammetric curve recorded during the fast scan at $3 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ on Pt electrode (a), ORR polarization curve at $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ (b) and ORR polarization curve after the subtraction of cyclic voltammetric curve (c)

考虑到 RDE 方法应用的实际条件:①难溶性气体的电极反应,反应物浓度不会太高,反应速率也不会太快;②实验中为了不出现湍流,转速也不会非常大;③扫速设置过慢体系容易受到空气中杂质的污染.作者给出的建议是:在 RDE 研究中,应尽量使气体在溶液中饱和以提高浓度,圆盘转速在适当的范围内尽量选择较高转速,以此来尽量使体系满足稳态扩散条件.

以上讨论中,作者总结了在多晶电极的 RDE 研究中、某些条件下的实验体系中由于扩散速率

与反应速率不匹配,使得在一定时间内体系不满足稳态扩散条件,所得数据不能使用 K-L 方程进行计算.遗憾的是,这一个问题并没有引起足够的重视,很多有关 RDE 的研究在计算动力学电流时都是不假思索地直接套用 K-L 方程,并没有仔细考虑实验体系是否满足这一方程的适用条件.

2)外推法的误差分析以及更合适的方法

一般认为外推法,即利用多个电极转速下同电位下取出的电流进行外推求该电位下反应的动力学电流的方法的误差小于直接代入法.然而基于上述分析,作者发现,如果由 $\frac{1}{i}=\frac{1}{i_k}+\frac{1}{B\omega^{1/2}}$ 公式出发作 i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ 直线,然后利用外推法通过截距求 i_k 会出现问题:如果在低浓度或低转速下实验体系较大幅度地偏离稳态扩散模型,这些情况所得的数据偏差较大,拟合成直线时会使直线的参数产生较大的偏差,那么会导致截距有较大偏差.这样一来,外推法结果的准确度可能反而不如直接利用高转速下数据代入计算的结果.为研究外推法的误差大小,作者取两种不同方法下算得的动力学电流作对比:在扫描电势为 0.8 V、0.85 V、0.9 V,氧饱和下利用外推法的结果和利用 2500 r·min⁻¹ 下的数据直接带入计算的结果.

由图 8 可得,2500 r·min⁻¹ 下直接代入计算的误差很小,将其设为真实值来计算相对误差.电势为 0.9 V 时不同处理方法所得动力学电流大小如表 1.由表 1 可以发现:外推法估算得到的动力学电流都有较大偏差;当外推法使用越多低转速下的数据点时,结果误差会越大.同样道理,作者推断在外推法使用越多低浓度下的数据点,结果误差也会越大.况且,比较的是氧浓度较高且电势较高的情况,在氧浓度较低,扫描电势较低时,误差会更大,这点从图 8 也能看出.产生上述误差的根本原因是外推法的前提是所有数据点的误差大致相等,而在 RDE 中不同浓度与不同转速下数据的误差大小程度是不一样的.

为减小这一误差,在估算动力学参数时应该忽略低浓度与低转速下的数据,只使用高浓度与高转速下的数据点进行计算分析.目前广泛使用的外推法误差较大,有必要舍弃这种实验时间耗费久,准确度又得不到保障的方法.直接使用高浓度与高转速下的数据代入 K-L 方程计算的方法值得推广.一来误差较小,准确度有保障;二来实验过

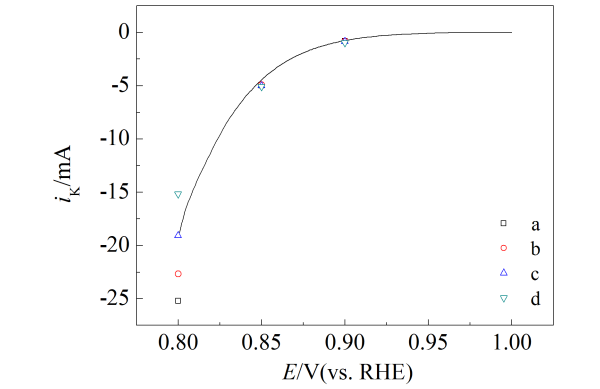


图 8 利用直接法(实线)和外推法(a、b、c、d)得到的 100% O₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 溶液中多晶铂电极上的氧还原动力学电流对比,原始数据来自图 1. 其中 a、b、c、d 分别为使用 1600 ~ 2500 r·min⁻¹、900 ~ 2500 r·min⁻¹、400 ~ 2500 r·min⁻¹、100 ~ 2500 r·min⁻¹ 的数据由外推法求得的动力学电流,实线为直接使用 2500 r·min⁻¹ 下数据代入计算所得.

Fig. 8 Kinetic currents for ORR calculated directly (solid line) by using the data at 2500 r·min⁻¹ and by extrapolation using the data: a. 1600 ~ 2500 r·min⁻¹; b. 900 ~ 2500 r·min⁻¹; c. 400 ~ 2500 r·min⁻¹; d. 100 ~ 2500 r·min⁻¹; e. 2500 r·min⁻¹

表 1 在电势为 0.9 V 时利用不同方法处理所得的动力学电流,其中 a、b、c、d 分别为使用 1600 ~ 2500 r·min⁻¹、900 ~ 2500 r·min⁻¹、400 ~ 2500 r·min⁻¹、100 ~ 2500 r·min⁻¹ 的数据由外推法求得的动力学电流,e 为直接使用 2500 r·min⁻¹ 下数据代入计算所得

Tab. 1 Kinetic currents for ORR calculated by extrapolation using the data: a. 1600 ~ 2500 r·min⁻¹; b. 900 ~ 2500 r·min⁻¹; c. 400 ~ 2500 r·min⁻¹; d. 100 ~ 2500 r·min⁻¹; and by directly using the data: e. 2500 r·min⁻¹, E = 0.9 V

	a	b	c	d	e
i_k/mA	-0.966	-0.851	-0.812	-0.803	-0.759
Error/%	27.27	12.12	6.98	5.79	0

程不会像外推法那样繁琐,只需在一个高转速下进行平行实验;三来缩短实验时间的同时可以有效避免长时间的实验引入杂质对电极或溶液的污染.

3)对纳米催化剂活性的测量需要注意的问题

以上的讨论都是针对光滑多晶电极的,当作者把范围扩大到担载纳米催化剂的电极时,还需要注意以下几个问题:①催化剂在电极表面的分

布不可能严格一致,每个活性位点感受到的反应物浓度是不完全相同的;②催化剂的担载量较小时,各活性位点之间距离较大,扩散模式是球形扩散,不同于光滑多晶的线性扩散;③催化剂担载量较大时,反应物在催化剂层内的扩散使得不同位置的活性位点感受到的反应物浓度不一样(类似于图3中不同浓度下的动力学电流的差别)。④因使用了粘结剂、固体电解质等催化剂层内不同反应位点的欧姆极化等也可能不一致。处理这类问题时,应该具体问题具体分析。

3 结 论

本文以氧气在多晶铂电极上的还原反应为例系统地分析了不同氧气浓度与电极转速下利用K-L方程求算反应的动力学电流可能存在的误差。结果表明,在氧气低浓度与圆盘低转速的情况下不满足稳态扩散条件,根据K-L方程利用外推法进行分析,误差将近30%。作者建议,利用RDE电极体系研究光滑电极体系的反应动力学电流时,最好忽略低浓度与低转速下的数据,直接使用较高浓度与较高转速下的数据进行计算与分析。另外,利用K-L方程求不可逆电极反应的动力学电流要求实验体系在考察的电势范围内仅发生待研究的反应。如果在感兴趣的电位区间,电极表面还平行发生其它的电极反应,必须要很好地扣除这些反应对总反应电流的贡献。当然,如果其它反应还和待考察的反应竞争电极表面的活性位点,情形将变得更为复杂,需要具体情况具体分析。

值得指出的是,从RDE技术得到反应的动力学电流进一步得到反应的动力学电流密度,反应速率常数等参数以合理评价不同催化剂的反应活性才是作者的最终目的^[14]。理论上,在得到动力学电流后,只需要测量催化剂的活性面积或活性位点数,就能得到动力学电流密度。现有的测量电化学活性面积的方法有H吸脱附,CO取代,Cu的欠电位沉积等^[15]。真正的问题在于如何得到实际情况下对反应有催化效果的活性位点数目或面积。解决这个问题难度在于:①反应产生的某些中间体或产物,比如阴离子和OH等毒化物也会吸附在电极或催化剂表面,最终使得只有一部分活性位点能够吸附反应物,表现出其催化活性。这部分活性位点才是有效的活性位点。②电极表面有充足的活性位点可以吸附反应物,但是反应物本身传质速率非常慢。这时可能会出现的情况,即使活性位

点裸露,同一极短的时间段内仅有部分位点能捕捉到反应物分子并催化其反应;③催化剂担载量较大,反应物在催化剂内部与表层的扩散不同,导致反应物在催化剂内部分布不均匀,不同位置的催化剂感受到的反应物浓度不同^[16]。后两个问题在用于表征纳米电催化剂的反应活性的薄膜旋转圆盘电极技术中非常常见。忽略以上的情况都会导致对活性位点数的错误估计,将影响下一步对反应的动力学电流密度、反应速率常数的准确估算,作者正在寻求有效的办法解决这些问题。

参考文献(References):

- [1] Gottesfeld S. Electrocatalysis of oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells, a brief history and a critical examination of present theory and diagnostics[M]/Koper M (Ed.), Fuel cell catalysis: A surface science approach. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2009: Chapter 9.
- [2] Markovic N M, Schmidt T J, Stamenkovic V, et al. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review[J]. Fuel Cells, 2001, 1(2): 105-116.
- [3] Markovic N, Gasteiger H, Ross P N. Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystal size effect with supported Pt electrocatalysts[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144(5): 1591-1597.
- [4] Markovic N M, Gasteiger H A, Ross P N. Oxygen reduction on platinum low-index single crystal surfaces in sulfuric acid solution-rotating ring-Pt (HKL) disk studies [J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99(11): 3411-3415.
- [5] Zurilla R W, Sen R K, Yeager E. The Kinetics of the oxygen reduction reaction on gold in alkaline solution[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1978, 125: 1103.
- [6] Paulus U A, Schmidt T J, Gasteiger H A, et al. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 495(2): 134-145.
- [7] Schmidt T J, Paulus U A, Gasteiger H A, et al. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 508(1/2): 41-47.
- [8] Liao L W. Methodology and electrocatalysts for oxygen reduction reaction[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [9] Masa J, Batchelor-McAuley C, Schuhmann W, et al. Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation?[J]. Nano Research, 2014, 7(1): 71-78.
- [10] van der Vliet D, Strmcnik D S, Wang C, et al. On the im-

- portance of correcting for the uncompensated ohmic resistance in model experiments of the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 647(1): 29-34.
- [11] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods fundamentals and applications* (电化学方法-原理和应用) [M]. Shao Y H(邵元华), Zhu G Y(朱果逸), Dong X D(董献堆), et al, Tr. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005: 230-245.
- [12] Chen Y X, Li M F, Liao L W, et al. A thermostatic cell with gas diffusion electrode for oxygen reduction reaction under fuel cell relevant conditions[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(7): 1434-1436.
- [13] Yano H, Higuchi E, Uchida H, et al. Temperature dependence of oxygen reduction activity at Nafion-coated bulk Pt and Pt/carbon black catalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(33): 16544-16549.
- [14] Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 56(1/2): 9-35.
- [15] Chen D, Tao Q, Liao L W, et al. Determining the active surface area for various platinum electrodes[J]. *Electrocatalysis*, 2011, 2(3): 207-219.
- [16] Liao L W(廖玲文), Chen D(陈栋), Chen Y X(陈艳霞), et al. Effect of catalyst loading on the evaluation of kinetic parameters of gas electrode reactions by using thin film rotating disk electrode method[J]. *Scientia Sinica Chimica(中国科学)*, 2013, 43(2): 178-184.

On the Origin of the Errors of i_k as Estimated from K-L Equation in Rotating Disk Electrode System

CHEN Wei, LIAO Ling-wen, HE Zheng-da, CHEN Yan-xia*

(Department of Chemical Physics, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Rotating disk electrode system is mainly used to study the kinetics of reactions whose reactants have very low solubility in the electrolyte. For an irreversible reaction, Koutecky-Levich equation (K-L Eq.) is frequently used to deduce the kinetic current (i_k). Since K-L Eq. is derived based on the assumption that a system should conform the steady-state diffusion conditions, the data recorded from the actual system which deviates from such a condition, great error may be induced for the i_k estimated. In this work, polarization curves for oxygen reduction reaction at polycrystalline Pt electrode recorded in solutions with various O_2 concentrations and under various electrode rotation speeds have been analyzed systematically. Our analysis reveals that an error of 30% may be introduced by extrapolation to infinite rotation speed in solution with low O_2 concentration or by including the data recorded under very slow electrode rotation speeds. The origins of the error and the ways to avoid such error are discussed.

Key words: gas electrode reaction; rotating disk electrode; Koutecky-Levich equation; diffusion; mass transport; oxygen reduction reaction