



Application Note AN-EC-025

采用线性扫描循环伏安法研究铂电极上的氢区域

使用 VIONIC 威欧表征铂 - 电解液界面的反应过程

铂在酸性介质中的电化学行为研究,在基础电化学与电催化领域具有至关重要的意义。铂电极上发生的大多数电催化过程,均对铂的表面结构高度敏感。

循环伏安法(CV)是一种应用广泛的快速测试技术,可对

铂表面的电化学特征进行定性与定量双重表征。本应用报告中,将对线性循环伏安法与阶梯循环伏安法的测试结果展开对比分析。

实验方案

本实验采用瑞士万通 VIONIC 威欧电化学工作站完成(图1)。

VIONIC 威欧标配电位线性扫描发生器,支持用户对各类样品开展线性电位扫描与线性循环伏安测试。实验选用瑞士万通铂丝作为工作电极(WE),铂片电极为对电极(CE),以 3 mol/L 氯化钾体系的银 / 氯化银电极为参比电极(RE)。

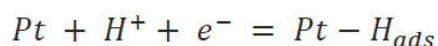
电解池采用 Autolab 电催化旋转环盘电极(RRDE)电解池,且将其置于瑞士万通法拉第屏蔽箱内进行实验。实验前,所有玻璃器皿、电极,以及电解池中与电解液直接接触的聚四氟乙烯部件,均经强氧化性溶液清洗。如需了解详细的清洗操作流程,可另行索取相关说明。

本实验选用 0.5 mol/L 硫酸水溶液作为电解液,清洗液、润洗液及电解液的配制均使用超纯水。实验开始前,向电解液中通入氩气脱气 1 小时。

表征铂电极表面的测试流程为:先进行线性循环伏安测试,再开展阶梯循环伏安测试。两类循环伏安测试均先

图 2 为酸性溶液中铂电极的典型循环伏安曲线,展示了铂 - 电解液界面上发生的各类反应过程。

蓝色区域为**氢吸附 - 脱附区(氢区域)**。在此电位区间内,根据扫描方向的不同,氢会在铂电极 - 电解液界面发生吸附或脱附。该区域发生的反应称为**氢欠电位沉积(HUPD)**,如公式 1 所示。



1

橙色区域为界面处双电层的充电与放电过程(即双电层区域)。



图1. VIONIC 威欧电化学工作站

将工作电极极化至 0.15 V,待电位稳定 3 秒后,再依次进行线性与阶梯循环伏安测试。每次循环伏安测试均包含 3 次扫描,扫描过程为:从 0.15 V 起始,正向扫描至第一顶点电位 1.35 V,随后反向扫描至第二顶点电位 - 0.21 V,最终回扫至起始电位 0.15 V。

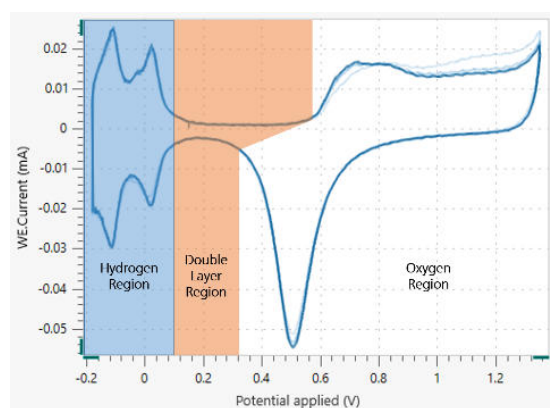


图2. 硫酸溶液中铂电极的典型循环伏安曲线, 标注出三个主要区域: 蓝色为氢区域, 橙色为双电层区域, 白色为氧区域。

白色区域为氧区域:在阳极扫描过程中,铂被氧化为氧化铂;在回扫过程中,氧化铂又被还原为铂。

结果与讨论

图 3为不同扫描速率和阶跃电位下测得的线性循环伏安曲线。各颜色曲线对应不同扫描速率下的循环伏安

测试结果,具体说明见表 1。
所有测试均采用 10 ms 的恒定采样间隔。

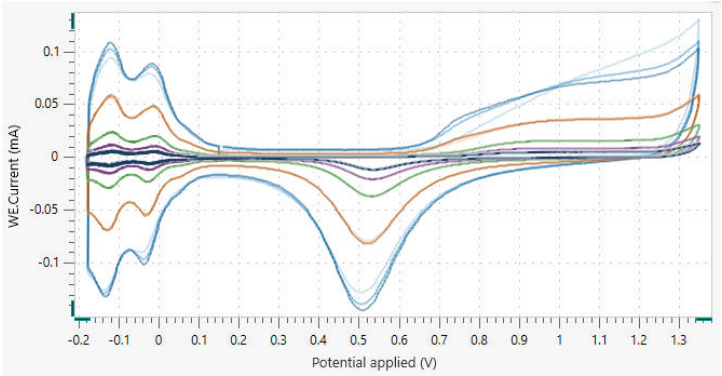


图3. 铂电极在硫酸溶液中的线性循环伏安测试曲线。颜色说明参见表 1。

表 1 图 3 与图 4 中循环伏安曲线颜色与对应扫描速率的关系

数据颜色	扫描速率(mV/s)
蓝色	500
橙色	250
绿色	100
紫色	50
黑色	25

图 4 展示了不同扫描速率与阶跃电位下的阶梯循环伏安曲线,各颜色对应不同扫描速率与阶跃电位的测试循环(见表 1)。为保证所有扫描的采样间隔均为 10

ms,本实验的扫描速率与阶跃电位参数,与线性循环伏安测试保持一致。

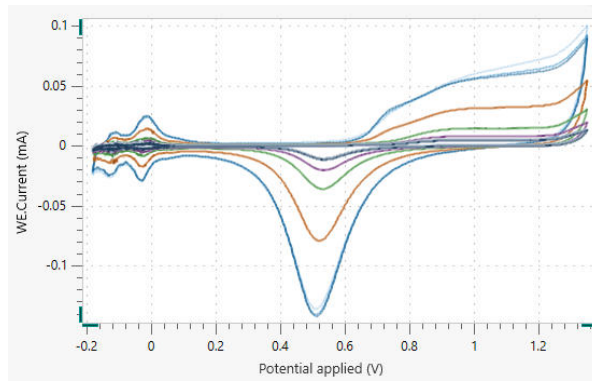


图4. 铂电极在硫酸溶液中的阶梯循环伏安测试曲线。颜色说明参见表 1。

图 3 中的线性循环伏安曲线在负电位区呈现特征峰,这些峰对应氢的吸附 / 脱附过程;而图 4 中的阶梯循环伏安曲线中,此类特征峰已完全展平。

图 5 突出展示了这一差异:该图对比了扫描速率为 500 mV/s 时,线性循环伏安法(蓝色曲线)与阶梯循环伏安法(橙色曲线)测得的循环伏安曲线。

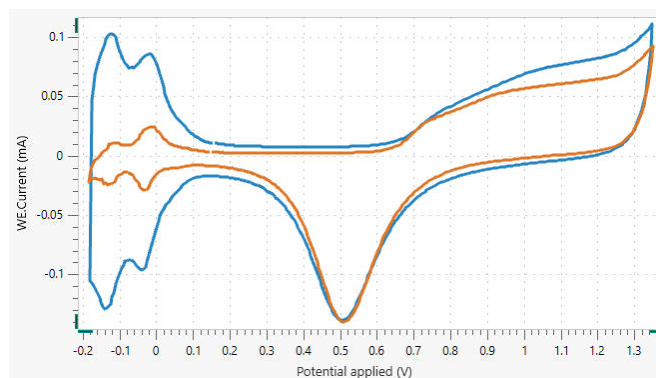


图5. 扫描速率为 500 mV/s 时, 线性循环伏安法 (蓝色) 与阶梯循环伏安法 (橙色) 测得的循环伏安曲线。

氢吸附 / 脱附是一种快速、表面受限的高电容过程,其发生的时间尺度与双电层充电过程相近。对于阶梯循环伏安法而言,由于施加的电位呈“阶梯”式变化,阶梯扫描中每一步电位阶跃产生的瞬时充电电流无法被采样,这会导致氢吸附 - 脱附区域的测试电流显著偏低且数据失真。关于线性扫描与阶梯扫描的差异,更详细的说明可参见瑞士万通应用报告。

应用报告:AN - EC - 007

结论

本应用报告对比了硫酸溶液中铂电极的线性循环伏安测试与阶梯循环伏安测试结果。

通过对循环伏安曲线的直观分析可见,若要获得铂电极氢区域可靠的电化学特征数据,采用线性扫描的线性循

环伏安法是必要条件。

这一结论同样适用于电极表面固定催化剂上发生的其他多种快速电子转移过程。

更多信息

关于本应用报告及 INTELLO 软件操作流程的更多信息,可咨询您当地的瑞士万通经销商。更多仪器规格信息可通过以下渠道获取:

[VIONIC 威欧电化学工作站](#)

CONTACT

Metrohm Taiwan Ltd.
開封街二段 46 號 5 樓
108 台北市

info@metrohm.com.tw

仪器配置



VIONIC

VIONIC 是我们的新一代恒电位仪/恒电流仪,由 Autolab 的新 INTELLO 软件提供动力。

相比目前市场上任何单一仪器,VIONIC 提供了全面的组合规格。

- 顺从电压: $\pm 50\text{ V}$
- 标准电流 $\pm 6\text{ A}$
- EIS 频率: 达 10 MHz
- 采样间隔: 低至 $1\mu\text{s}$

VIONIC 的价格中通常还包括大多数其他仪器产生的额外费用,例如:

- 电化学阻抗谱 (EIS)
- 可选浮动配件
- 第二测量电极 (S2)
- 模拟扫描