



论文

不同 pH 下多晶 Au 电极上的氧还原反应

陈全军, 郑勇力, 廖玲文, 康婧, 陈艳霞*

合肥微尺度物质科学国家实验室(筹); 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026

* 通讯作者, E-mail: yachen@ustc.edu.cn

收稿日期: 2011-07-01; 接受日期: 2011-09-22; 网络版发表日期: 2011-11-02

doi: 10.1360/032011-426

摘要 利用旋转圆盘电极体系系统研究了不同 pH 下氧气在多晶 Au 电极上的还原反应, 并计算了不同 pH 条件及不同超电势范围内的 Tafel 斜率. 研究发现, 同在酸性(但是 pH 不同)或同在碱性(但是 pH 不同)的介质中氧还原起始电位以及纯粹动力学控制区(电流较小的区域)的氧还原电流几乎不随溶液的 pH 值而变化. 酸性条件下以及碱性条件的高超电势范围内, Tafel 斜率接近 120 mV/dec; 而碱性条件的低超电势范围内, Tafel 斜率接近 60 mV/dec. 金电极上 ORR 的活化超电势随着 pH 值的增加而降低约 79 mV/pH. 初步讨论了 pH 对氧还原机理和动力学的影响及其内在原因.

关键词氧还原反应
多晶 Au 电极
Tafel 斜率
质子交换膜燃料电池
反应机理与动力学

1 引言

在碱性条件下, Au 对氧还原反应具有较高的催化活性, 使其有望替代 Pt 成为阴离子交换膜燃料电池的阴极催化剂. 目前已经有人研究了不同形貌^[1,2]、不同粒径^[3,4]的 Au 纳米粒子对氧还原反应的催化活性. 也有人尝试在 Au 表面修饰其他物种来提高其氧还原活性^[5-7]. 但是到目前为止, 金基氧还原催化剂的活性依然无法与 Pt 相比.

为了进一步提高以 Au 为基底的氧还原催化剂的活性, 理解 Au 电极表面氧还原反应的机理以及影响其反应动力学的因素至关重要. 这方面已有的相关研究^[5,6,8-21]主要是由 Adzic 研究小组开展的. 他们的结果表明, 除了氧气在 Au(100)电极上以及碱性介质中还原的主要产物是 H_2O ^[3-5]外, 在其他晶面的电极上无论是在酸性还是碱性溶液中, 氧还原反应的主要产物都是 H_2O_2 ^[5-7]; 推测认为, 无论是在酸性还是碱性介质中氧还原反应的决速步骤为: $\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^-$ ^[1]. 在碱性介质中氧还原活性比在酸性中好的主要原因可能是 OH^- 在电极表面的吸附促进了过氧化氢中间

物的分解以及 O_2 分子的解离吸附^[2,22].

考虑到早期的研究主要在 pH 1 或者 13 下进行, 为了进一步深入理解 OH^- 对氧还原的作用以及 pH 变化对氧还原的机理和动力学的影响, 本文利用旋转圆盘系统对不同 pH 条件下多晶 Au 电极对氧还原反应进行了系统的研究. 计算了不同 pH 条件下反应的 Tafel 斜率, 并在此基础上探讨了 pH 值对多晶 Au 电极表面氧还原反应的机理及动力学的影响.

2 实验部分

实验所用溶液由超纯水(Milli-Q 超纯水系统), HClO_4 (Sigma-Aldrich), NaOH (Sigma-Aldrich, Purity: 99.99%), NaClO_4 (关东化学株式会社 Purity: 97%)配制. 所用气体 N_2 (南京特气, Purity: 99.999%)及 O_2 (南京特气, Purity: 99.99%).

工作电极为多晶 Au 盘电极(Pine Instrument, 直径 5 mm), 使用前用砂纸和 0.5 μm 氧化铝粉依次机械抛光研磨 10 min, 再用大量三次水冲洗. 然后 N_2 饱和的 0.5 M NaClO_4 溶液中以 100 mV/s 连续地进行循

环伏安扫描直至得到 Au 电极的标准的循环伏安图, 以示电极表面完全清洁干净.

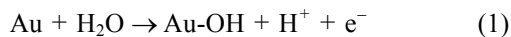
Pt 丝和 Ag/AgCl 分别用作对电极和参比电极. 实验中用恒电位仪(CHI400a, 上海辰华仪器有限公司)控制电极电位, 给出的电位值都是相对于标准氢参比电极(为了讨论方便, 其中部分图中的数据还同时给出了对于可逆氢参比电极的曲线). 所有实验在室温下进行.

将处理干净的 Au 电极置于旋转圆盘系统, 放入具有不同 pH 值的溶液(按相应浓度的 HClO_4 (或 NaOH)与 0.5 M NaClO_4 的混合溶液). 先向溶液中通 N_2 直到饱和, 然后以 100 mV/s 的扫速扫描合适电位区间内(不同 pH 下各不相同, 比如 pH 3 时, 扫描范围为 0.1 到 1.7 V(vs. SHE))的循环伏安曲线(CV). 然后向溶液中通入 O_2 直到饱和, 在 100、225、400、900、1600 和 2500 r/min 几个转速下以 10 mV/s 的扫速在相应电位范围内扫描并记录相应的极化曲线(酸性条件下该范围为 -0.1 至 1.2 V(vs. SHE); 碱性条件下该范围为 -0.9 到 0.5 V(vs. SHE)), 由于逆向扫描的曲线与正向扫描的结果非常接近, 本文仅给出的 ORR 曲线为正方向扫描的曲线.

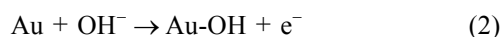
3 结果与讨论

图 1 为实验中所用多晶 Au 电极在不同 pH 下以 100 mV/s 的扫速获得的循环伏安曲线. 图 1(a)给出的是相对于标准氢参比(SHE)为参比电极的循环伏安曲线, 支持电解质为相应浓度的 HClO_4 或 NaOH 与 0.5 M NaClO_4 的混合溶液. 从 CV 上可以看出, 本结果与之前文献中报道的结果一致, 说明我们所用的多晶 Au 电极已处理干净^[21]. 在图 1(a)中以 pH 3 的 CV 为例, 正扫时, 从 1.2 V 开始出现的峰为水中的氧在 Au 表面的吸附峰; 负扫时从 1.3 V 开始的峰为吸附氧的脱附峰.

在酸性条件下, 氧吸附的电极反应为:



而在碱性条件下, 电极反应为:



酸性条件下, 氧的吸附反应包含水断键的步骤, 需要比 OH^- 直接吸附更高的活化超电势, 因此氧吸附的电位随着 pH 的降低而正移. 同时也可以看出随

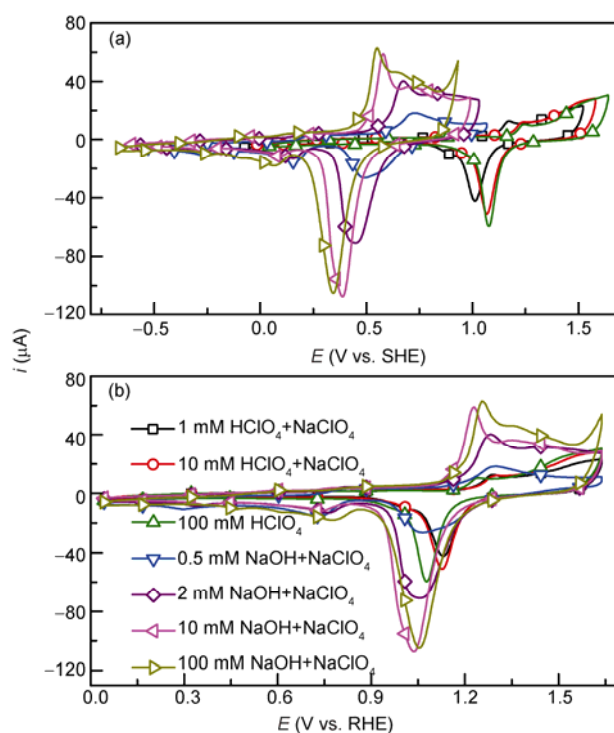


图1 多晶 Au 电极在 x mM HClO_4 或 NaOH 与 0.5 M NaClO_4 的混合溶液中的基本循环伏安图(x 的具体数值给出在图中). 电势扫描速率: 100 mV/s, 电位相对于标准氢参比电极(a)和可逆氢参比电极(b)

着 pH 增大, 氧化电流也增大, 这说明 Au 表面的氧化程度随 pH 增大而加深. 从图 1(b)给出的是相对于可逆氢参比电极(RHE)的循环伏安曲线发现, 在酸性介质中, 随着 pH 值的升高, 金的氧化速率略微降低, 相反, 在碱性介质中, 随着 pH 值的升高, 其氧化速率增加. 说明 H^+ 或 OH^- 对 Au 的氧化起着催化作用, 其中酸性介质中 H^+ 的催化作用很可能是 H^+ 通过极化活化了其溶剂化层中的水, 后者是氧化金的反应物. 而在碱性介质中, OH^- 直接作为氧化剂参与金的氧化, OH^- 的浓度越大, 金的氧化速率越高. 并导致在碱性介质中金的氧化与还原峰电位比酸性介质中约负移了 0.1 V. 此外, 我们还发现正向扫描时 Au 的氧化程度越深, 逆向扫描时还原所需要的超电势越高.

在得到了金电极在具有不同 pH 值的溶液中的基本循环伏安曲线后, 我们用旋转圆盘系统考察了在不同 pH 值下金电极上的氧还原行为. 图 2(a)给出了在 pH 值分别为 1、2、11.3 以及 13 的条件下, 不同转速下 Au 电极上氧还原的极化曲线. 从图 2(a)可以

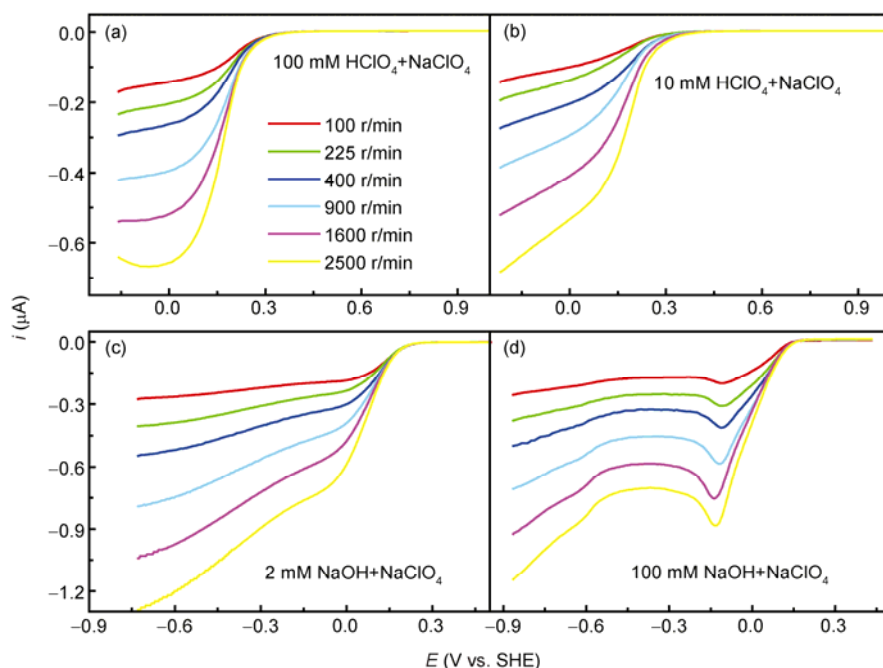


图 2 多晶 Au 旋转圆盘电极在 O_2 饱和的 x mM $HClO_4$ 或 $NaOH$ 与 0.5 M $NaClO_4$ 的混合溶液中的氧还原极化曲线. 电极转速从 100 到 2500 r/min, 扫描速率为 10 mV/s

看出, 在酸性溶液中下, ORR 反应从 0.4 V 开始进行, 其后电流随着电位的降低而增大, 而在 0.1 V 以负电流随电压的变化率减小, 逐渐进入主要由扩散控制区域. 碱性条件下, ORR 反应从 0.25 V 开始进行, 其后电流随着电位的降低而增大, 在 -0.1 V 以负的电位区电流随电压的变化减小. 由于不同转速下曲线随电极电势的变化趋势大致相同, 为了比较 pH 值对氧还原行为的影响, 图 3 给出了 2500 r/min 时不同 pH 值下的极化曲线. 其中图 3(a)中给出的是相对于标准氢参比(SHE)Au 电极上氧还原(ORR)的结果, 图 3(b)给出的是相对可逆氢参比(RHE)Au 电极上氧还原(ORR)的结果.

从图 3(a)中可以看到: 酸性条件下, 反应具有很高的超电势, 反应的起始电位在 0.4 V 左右(vs. SHE); 在碱性条件下, 反应起始电位在 0.2 V 左右. 在相对于 SHE 的电位标度下, 除了在 pH 为 3 的条件下, 酸性或碱性下曲线的动力学和扩散控制混合区域几乎不随 pH 值的变化而变化. 而在相对于 RHE 的电位标度下, 我们发现其他条件完全相同时, 反应的极化曲线随着 pH 值的升高而降低. 而且随着反应电流的增加, 不同 pH 值溶液中相同电流所对应的电势差值

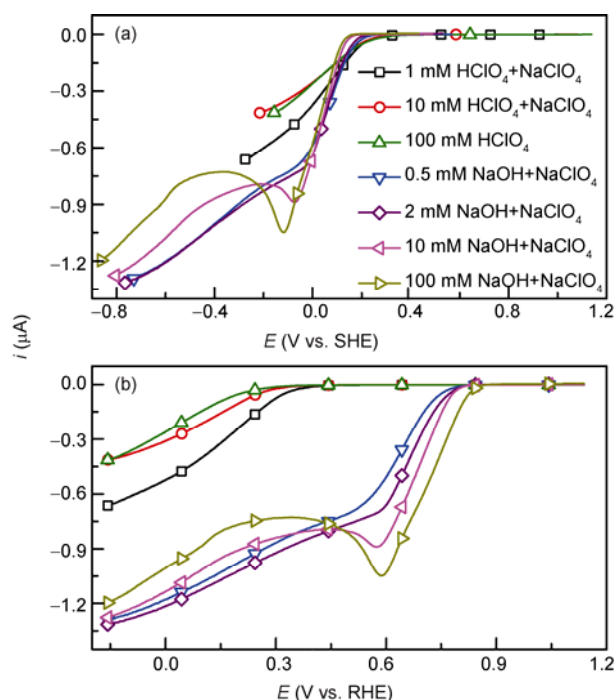
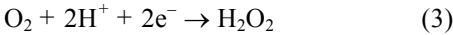


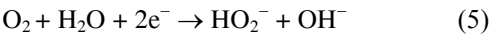
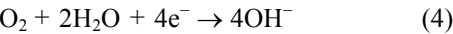
图 3 多晶 Au 旋转圆盘电极在 O_2 饱和的 x mM $HClO_4$ 或 $NaOH$ 与 0.5 M $NaClO_4$ 的混合溶液中的氧还原极化曲线. 电极转速为 2500 r/min, 扫描速率为 10 mV/s. 参比分别相对于 SHE (a)和 RHE (b)

也增大. 另外, 比较酸性与碱性中的结果可以发现, 在电势变化相同时, 酸性溶液中 ORR 电流的增幅明显低于碱性介质中的相应电流.

根据文献报道在酸性条件下 Au 电极上氧还原反应主要产物是过氧化氢, 其反应式如下:



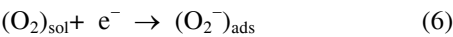
碱性条件下 Au 电极上氧还原反应将部分生成水部分生成过氧化氢, 其反应式如下:



由于在酸性溶液中在金电极表面生成的 O_2^- 中间物很容易与 H^+ 复合生成 HO_2 , 而且这些中间物在金电极上的吸附都很弱, 所以一旦生成很容易从电极表面脱附, 在脱附的过程中遇到溶液侧的 H^+ 与之复合并生成最终产物过氧化氢. 正是因为酸性条件下 Au 电极上氧还原是以两电子的还原过程, 而碱性条件下 Au 电极上氧还原是 4 电子与 2 电子还原过程的叠加, 因此图 3(a) 中我们看到酸性介质中氧还原的电流比碱性介质中的约小了两倍. 当电位负于 0.15 V 时, $\text{pH} = 3$ 时的极化曲线中的电流明显高于 pH 较低的情形同时又低于在碱性介质中的情形, 很可能是由于 H^+ 浓度太低, 反应(3)~(5)可以同时发生.

将反应的活化超电势对动力学电流的常用对数作图便得到了 Tafel 曲线, 不同 pH 下反应的 Tafel 曲线给出在图 4 中, 而 Tafel 斜率给出在表 1 中. 从表中可以看到, 在酸性条件下, Tafel 斜率接近 120 mV/dec, 这表明该条件下, 反应的决速步很可能是第一个电子转移的反应^[21]. 而在碱性条件下, 高超电势区域 Tafel 斜率仍然接近 120 mV/dec, 与酸性条件一样. 但是在低超电势范围内, Tafel 斜率却接近 60 mV/dec, 这意味这在该条件下, 反应以另一种机理进行^[23,24], 包含决速步骤在内的反应中很可能已经发生了两个电子的转移.

从图 3(a) 可以看到, 同在酸性(但是 pH 不同)或同在碱性(但是 pH 不同)的介质中氧还原起始电位以及纯粹动力学控制区(电流较小的区域)的氧还原电流几乎不随溶液的 pH 值而变化. 根据以上事实推测很可能在酸性条件下, Au 上的氧还原的决速步骤为:



在碱性介质中的高超电势区决速步骤依然是反应(6), 但在低超电势区决速步骤可能是^[6,10,11,13,16,17,19,20,25]:

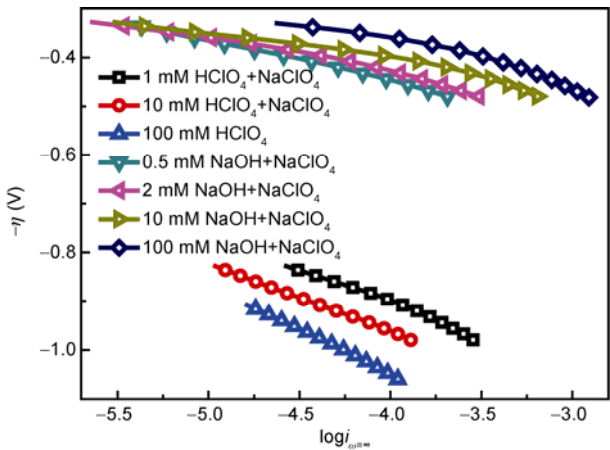


图 4 不同 pH 值下多晶 Au 电极上氧还原反应的 Tafel 曲线. 所采用的电解质溶液的组成给出在图中, 原始数据来自图 3

表 1 不同 pH 及超电势下的 Tafel 斜率

pH	η (V)	Tafel slope (V/dec)
1	$-1.06 < \eta < -0.908$	-0.1817
2	$-0.98 < \eta < -0.828$	-0.1379
3	$-0.98 < \eta < -0.916$	-0.1917
	$-0.912 < \eta < -0.828$	-0.1234
10.7	$-0.48 < \eta < -0.328$	-0.0827
11.3	$-0.48 < \eta < -0.4$	-0.1005
	$-0.396 < \eta < -0.328$	-0.0536
12	$-0.48 < \eta < -0.424$	-0.1238
	$-0.42 < \eta < -0.328$	-0.049
13	$-0.482 < \eta < -0.39$	-0.1393
	$-0.386 < \eta < -0.33$	-0.052

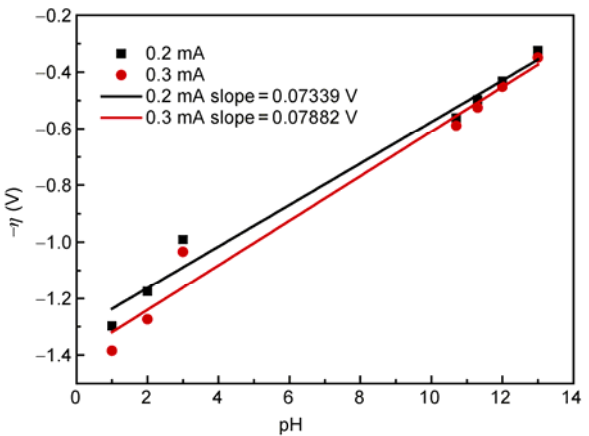


图 5 在 0.2 和 0.3 mA 电流下金电极氧还原的活化超电势与 pH 值的关系

在氧分子在电极表面的吸附能比较低的条件下, 比如在 Au 电极上这个反应的电极电势如下:

$$E_{\text{O}_2/\text{O}_2^-} = E_{\text{O}_2/\text{O}_2^-}^\circ + 0.0591 \log \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{O}_2^-]}$$

因此反应发生的起始电位与 pH 值(或者说与参与氧还原反应的反应物 H^+ 或所生成的产物 OH^- 的活度无关, 因为这些物种并不参与上述决速步骤. 这一点与 Adzic 推测的结论一致^[26]. 从绝对电极电势的角度考虑, 在酸性条件下, 只有当 $E_{\text{abs}} < 4.45 + 0.4 \text{ V}$ 时 ORR 反应才会发生(标准氢参比的绝对电极电势为 $4.5 \pm 0.2 \text{ V}$ ^[21]), 而碱性条件下, 只有当 $E_{\text{abs}} < 4.5 + 0.25 \text{ V}$ 时 ORR 反应才会发生. 而 Au 的功函为 $5.1 \sim 5.47 \text{ eV}$. 也就是说只有在 Au 电极中电子的能量接近或高于使电子逸出的功函时, 才能给出电子使 ORR 反应发生. 结合氧分子在电极表面的吸附作用很弱的事实, 我们推断金电极上氧还原需要较高的超电势很可能是因为氧分子得电子的过程是在其吸附到电极表面以前完成的, 超电势的作用主要是增加金电极上参与反应的电子的静电势能, 使其有足够的能量隧穿至溶液侧的氧分子的合适轨道上并活化它形成吸附态的 O_2^- . 当然在这里, 我们也不能完全排除增加超电势可能用于调控吸附的氧分子或其中间物的自由能从而降低了其活化能垒. 若是前一种机制, 酸、碱溶液中氧还原反应开始发生时电极电势不同(如酸性的起始电位为 0.4 V , 而碱性为 0.2 V)可归因于金电极在酸性和碱性条件下具有不同零电荷电势, 比如在 $7.5 \times 10^{-4} \text{ M NaOH}$ 溶液中, 金表面的零电荷电势为 -0.1 V (vs. SHE), 而在 1 mM HClO_4 中为 0.09 V ^[6]. 因此与酸性介质中的情形向布, 在碱性介质中, 需要更负的电位才能使电子有同等几率从金电极隧穿到溶液侧.

另外值得讨论的一点是酸性与碱性介质中的超电势的大小问题. 反应(3)的平衡电极电势为:

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2} &= 0.68 - 0.059\text{pH} + 0.03\log P_{\text{O}_2} \\ &\quad - 0.03\log \alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ (V vs. SHE)} \\ &= 0.68 + 0.03\log P_{\text{O}_2} - 0.03\log \alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ (V vs. RHE)} \end{aligned}$$

而反应(4)的平衡电极电势为 1.23 V vs RHE. 从图 3(a)和(b)可以看出, 尽管反应不同, 产物不同, 但是由于反应动力学是由共同的决速步骤决定的, 因此两个反应在起始发生电位时的活化超电势并没有太大区别.

这与 Pt 上的现象不同^[27]. 这可能是由于 Pt 上 ORR 反应的动力学区域位于 Pt 电极上基本 CV 的氧脱附区域, 氧还原反应的活性受到电极表面的 O 覆盖度的影响, 因此 pH 的变化会影响 Pt 电极对氧还原反应的活性. 而从 Au 的基本 CV 图中可知, 其氧脱附峰电位较高, 在发生 ORR 反应的电位区间, Au 表面吸附的 O 物种的覆盖度应该很低, 不会对 ORR 过程起着毒化作用. 相反, 金电极上 ORR 的活化超电势随着 pH 值的增加而降低约 79 mV/pH (图 5, 注 $\text{pH} = 3$ 的溶液中的数据有很大偏离主要是由于在该溶液中同时发生了反应(3)~(5), 而各反应平衡电极电势不等, 因此求活化超电势有偏差). 其原因可能是 Au 对 O 物种的吸附太弱(文献中 O_2 分子在 Au(111)面的吸附能为 -0.08 eV ^[18], 而 Pt(111)表面 O_2 分子的吸附能为 -2.12 eV ^[17]), 不足以削弱 O-O 键使 ORR 反应发生.

关于金电极上氧还原的活化超电势随 pH 值的增加而降低的现象的内在原因目前还不清楚. 在 $\text{pH} \geq 3$ 的溶液中, 有可能如 Adzic 等推测的一样, OH^- 在金电极表面的吸附很可能对金上的 ORR 过程起着催化作用^[5]. 但是对 $[\text{H}^+] \geq 10 \text{ mM}$ 的酸性溶液的情形, 由于溶液中 $[\text{O}_2] = 1.4 \text{ mM}$ ^[28], 由于质子的传质足够快, 氧还原主要通过反应(3)进行, 没有 OH^- 的生成(即使通过(4), (5)进行, 所生成的 OH^- 也将很快被 H^+ 中和), 因此, 界面区 $[\text{OH}^-]$ 还是很低 ($< 10^{-12} \text{ M}$). 由于界面区的 OH^- 浓度太低, OH^- 吸附活化氧分子及其中间物的机制应该可以排除. 也就是说, 应该还有另外的原因导致强酸性介质中以上变化, 具体的原因我们正在进一步研究之中.

4 结论

利用旋转圆盘电极体系, 我们系统地研究了不同 pH 值下氧气的电催化还原行为. 研究发现, 同在酸性(但是 pH 不同)或同在碱性(但是 pH 不同)的介质中氧还原起始电位以及纯粹动力学控制区(电流较小的区域)的氧还原电流几乎不随溶液的 pH 值而变化. 在酸性条件下, Tafel 斜率接近 120 mV/dec . 而在碱性条件下, 高超电势区域 Tafel 斜率仍然接近 120 mV/dec , 而在低电势范围内, Tafel 斜率却接近 60 mV/dec . 金电极上氧还原的活化超电势随着 pH 值的增加而降低约 79 mV/pH . pH 对金电极上氧还原机理与动力学影响的内在本质仍在进一步研究之中.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21073176)的资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 Chen W, Ny D, Chen S. SnO₂-Au hybrid nanoparticles as effective catalysts for oxygen electroreduction in alkaline media. *J Power Sources*, 2010, 195: 412–418
- 2 Lee Y, Loew A, Sun S. Surface- and structure-dependent catalytic activity of Au nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Chem Mater*, 2010, 22: 755–761
- 3 El-Deab MS, Ohsaka T. Electrocatalysis by design: Effect of the loading level of Au nanoparticles-MnO_x nanoparticles binary catalysts on the electrochemical reduction of molecular oxygen. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 2166–2174
- 4 Park Y, Lee B, Kim C, Kim J, Nam S, Oh Y, Park B. Modification of gold catalysis with aluminum phosphate for oxygen-reduction reaction. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 3688–3692
- 5 Adzic RR, Tripkovic AV, Markovic NM. Structural effects in electrocatalysis: Oxidation of formic acid and oxygen reduction on single-crystal electrodes and the effects of foreign metal adatoms. *J Electroanal Chem*, 1983, 150: 79–88
- 6 Arai T, Fujihira M. Effects of electric potentials on surface forces in electrolyte solutions. *J Vac Sci Technol B*, 1996, 14: 1378–1382
- 7 Blizanac BB, Ross PN, Markovic NM. Oxygen electroreduction on Ag(111): The pH effect. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 2264–2271
- 8 Adzic RR, Avramov-Ivic MI, Tripkovic AV. Structural effects in electrocatalysis: Oxidation of formaldehyde on gold and platinum single crystal electrodes in alkaline solution. *Electrochim Acta*, 1984, 29: 1353–1357
- 9 Adzic RR, Tripkovic AV, Markovic NM. Oxygen reduction on electrode surfaces modified by foreign metal ad-atoms: Lead ad-atoms on gold. *J Electroanal Chem*, 1980, 114: 37–51
- 10 Adzic RR, Wang JX. Structure and inhibition effects of anion adlayers during the course of O₂ reduction. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 4203–4210
- 11 Anastasijevic NA, Strbac S, Adzic RR. Oxygen reduction on the Au (311) electrode surface in alkaline electrolyte. *J Electroanal Chem*, 1988, 240: 239–252
- 12 Erikson H, Juermann G, Sarapu A, Potter RJ, Tammeveski K. Electroreduction of oxygen on carbon-supported gold catalysts. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 7483–7489
- 13 Genshaw MA, Damjanov A, Bockris JO. Hydrogen peroxide formation in oxygen reduction at gold electrode in acid solution. *J Electroanal Chem*, 1967, 15: 163–168
- 14 Hernandez J, Solla-Gullon J, Herrero E, Aldaz A, Feliu JM. Electrochemistry of shape-controlled catalysts: Oxygen reduction reaction on cubic gold nanoparticles. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 14078–14083
- 15 Hernandez J, Solla-Gullon J, Herrero E, Feliu JM, Aldaz A. *In situ* surface characterization and oxygen reduction reaction on shape-controlled gold nanoparticles. *J Nanosci Nanotechnol*, 2009, 9: 2256–2273
- 16 Inasaki T, Kobayashi S. Particle size effects of gold on the kinetics of the oxygen reduction at chemically prepared Au/C catalysts. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 4893–4897
- 17 Jirkovsky JS, Halasa M, Schiffrin DJ. Kinetics of electrocatalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dispersed gold nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 8042–8052
- 18 Kim JW, Gewirth AA. Mechanism of oxygen electroreduction on gold surfaces in basic media. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2565–2571
- 19 Strbac S, Anastasijevic NA, Adzic RR. Oxygen reduction on Au (100) and vicinal Au (910) and Au (11, 1, 1) faces in alkaline solution: A rotating disc-ring study. *J Electroanal Chem*, 1992, 323: 179–195
- 20 Strbac S, Anastasijevic NA, Adzic RR. Oxygen reduction on Au(111) and vicinal Au(332) faces: A rotating disc and disc-ring study. *Electrochim Acta*, 1994, 39: 983–990
- 21 Vazquez-Huerta G, Ramos-Sanchez G, Rodriguez-Castellanos A, Meza-Calderon D, Antano-Lopez R, Solorza-Feria O. Electrochemical analysis of the kinetics and mechanism of the oxygen reduction reaction on Au nanoparticles. *J Electroanal Chem*, 2010, 645: 35–40
- 22 Tang W, Lin H, Kleiman-Shwarsstein A, Stucky GD, McFarland EW. Size-dependent activity of gold nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline electrolyte. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10515–10519
- 23 Maruyama J, Inaba M, Ogumi Z. Rotating ring-disk electrode study on the cathodic oxygen reduction at nafion (R)-coated gold electrodes. *J Electroanal Chem*, 1998, 458: 175–182
- 24 Yeager E. Electrocatalysis for O₂ reduction. *Electrochim Acta*, 1984, 29: 1527–1537
- 25 Markovic NM, Adic RR, Vesovic VB. Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on the gold single crystal electrodes with (110)

- and (111) orientations. *J Electroanal Chem*, 1984, 165: 121–133
- 26 Strbac S, Adzic RR. The influence of OH^- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions. *J Electroanal Chem*, 1996, 403: 169–181
- 27 Adzic RR, Strbac S, Anastasijevic N. Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes. *Mater Chem Phys*, 1989, 22: 349–375
- 28 Markovic NM, Adzic RR, Cahan BD, Yeager EB. Structure effects in electrocatalysis — Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in perchloric-acid solution. *J Electroanal Chem*, 1994, 377: 249–259

pH Effect on oxygen reduction reaction at polycrystalline Au electrode

CHEN QuanJun, ZHENG YongLi, LIAO LingWen, KANG Jing & CHEN YanXia

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

Abstract: Oxygen reduction reaction (ORR) at polycrystalline Au electrode was investigated using rotating disk electrode (RDE). It's found that the onset potential and the kinetic current for ORR at Au Electrode do not change with pH in both acidic and alkaline conditions. The overpotential for ORR decreases with increase in solution pH at a rate of ca. 79 mV/pH. In acidic condition and in high overpotential range in alkaline condition, the Tafel slopes are near 120 mV/dec; while in low overpotential range in alkaline condition, the Tafel slopes are near 60mV/dec. The mechanisms and factors affect the intrinsic ORR kinetics at Au electrode are discussed.

Keywords: ORR (oxygen reduction reaction), polycrystalline Au electrode, Tafel slopes, PEMFC (proton exchange membrane fuel cell), reaction mechanism and kinetics