



论文

气体电极反应动力学的薄膜旋转圆盘电极方法研究

廖玲文, 陈栋, 郑勇力, 李明芳, 康婧, 陈艳霞*

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

*通讯作者, E-mail: yachen@ustc.edu.cn

收稿日期: 2012-05-30; 接受日期: 2012-07-03; 网络版发表日期: 2012-11-05

doi: 10.1360/032012-331

摘要 薄膜旋转圆盘电极方法是一种常用的评价气体物质在纳米电催化剂上的反应活性的方法, 但是在数据分析过程中经常忽视了气体反应物在催化剂层中到活性位点的传质可能对估算的反应动力学参数的影响. 本文以氧电极反应为例, 使用薄膜旋转圆盘电极研究了不同担载量 Pt/C 电极的氧还原活性. 实验结果表明, 根据 Koutecky-Levich 方程求算相同电位下的“表观动力学电流密度”(对 Pt 活性面积归一化的 mA/cm^2 Pt)或比质量电流($\text{mA}/\mu\text{g}$ Pt)随 Pt 担载量的减小而增大, 说明在估算动力学电流时不能忽略 O_2 在催化剂层中的扩散传质, 而气体在催化剂层中的传质与催化剂层的结构、厚度、纳米催化剂的分散度等密切相关. 建议在使用薄膜旋转圆盘电极方法来研究纳米催化剂气体电极反应活性时, 首先系统考察担载量、分散度与催化剂层厚的影响, 然后根据不同担载量催化剂归一化后的动力学电流密度(或比质量电流)-电势曲线是否重合来验证得到的是否是真实的动力学电流, 从而得到更为准确的评价结果.

关键词气体电极反应
薄膜旋转圆盘电极方法
扩散传质
质子交换膜燃料电池
氧还原反应
Pt/C 电极

1 引言

气体电极反应是气体在电极、溶液、气体形成的三相界面上发生的氧化或者还原反应. 电化学生产实践中广泛涉及到气体电极反应, 如各种不同类型的金属-空气电池、燃料电池, 其阴极反应都是 O_2 的还原. 在上述电池中, 气体电极反应通常是制约这类装置能量效率的瓶颈, 所以研究气体电极反应的机理以及影响其动力学的因素具有十分重要的意义^[1-4].

为揭示不同电催化剂的结构与性质之间的关系, 通常在电极溶液界面进行模型电极研究以考察这类电极反应在不同催化剂上的动力学结果. 以氧的阴

极还原为例, O_2 在水溶液中的溶解度很低, 在一个大气压下仅约为 10^{-3} mol/L , 因此其液相传质过程很容易成为模型电极反应中的决速步骤. 水溶液中考察溶解气体电极反应常用旋转圆盘电极(rotating disk electrode, RDE)方法, 电极的旋转可以加快 O_2 的传质, 因此可以得到催化剂对氧还原反应的动力学与电极活性等有关信息. 对单晶或光滑多晶电极, 可通过电极的旋转有效排除传质的影响, 得到氧还原等气体反应的动力学电流^[5-9].

对纳米催化剂电极, Gloaguen 等^[10-12]发展了薄膜旋转圆盘电极(thin film rotating disk electrode, TFRDE)方法, 该方法首先将纳米催化剂均匀分散在玻碳电极上, 然后在催化剂层表面覆盖一层很薄的

Nafion 膜作为工作电极. 纯粹受动力学控制的反应电流可通过测量不同电极转速下 O_2 在这类薄膜旋转圆盘电极上的极化曲线以及反应电流与极限电流的关系式进行估算^[10-14]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_{f,Nafion}} \quad (1)$$

其中 i_k 为动力学电流, i_d 为极限扩散电流:

$$i_d = 0.62nFAD^{2/3}Cv^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (2)$$

ω 为电极的转速, 而 $i_{f,Nafion}$ 是氧分子在 Nafion 中扩散传质的扩散电流. 研究发现当 Nafion 膜厚度小于 0.2 μm 时, O_2 在 Nafion 中的扩散传质影响很小, 在混合控制区可以使用 Koutecky-Levich 方程^[15, 16]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (3)$$

式中, $B = 0.62nFAD^{2/3}Cv^{-1/6}$ 是与扩散系数以及溶液黏度有关的常数. 从上式可以看到, $1/i$ 与 $\omega^{-1/2}$ 呈线性关系, 将某一电位不同转速下的 $1/i$ 对 $\omega^{-1/2}$ 作图, 截距为 $1/i_k$, 因此通过截距即可算得该电位下的动力学电流. 上述方法已被广泛地用于各类纳米催化剂的氧还原性能评价.

但是上述方法, 并没有考虑到在低电流时所负载的纳米催化剂是否真正参与反应, 以及在高电流时 O_2 分子在由纳米催化剂构成的催化剂层中到反应的活性位点的扩散. 这些因素的影响显然会因纳米催化剂的分散度, 载体的形态, 粒径以及催化剂层孔隙率等因素而不同. 因此, 建立能利用薄膜旋转圆盘电极系统有效研究由纳米催化剂构成的气体电极反应的动力学行为的有效方法, 有必要系统地考察催化剂的负载量、催化剂层内 O_2 传质如何影响旋转薄膜电极方法测得的氧还原表观活性.

为此, 我们对一系列不同负载量纳米 Pt/C 电极以及多晶 Pt 盘电极上的氧还原开展了系统的研究. 研究表明, 即使催化剂负载量相对较低的情形(碳载催化剂层厚度约为 5~15 层), 以及实验中尽量保持催化剂层分散均匀, 催化剂层 O_2 传质会仍然会对测得的其表观活性产生较大影响. 若忽略此种传质的影响, 相同电位下的表观动力学电流密度随负载量的减小而增大. 结合文献和本文研究, 给出了薄膜旋转圆盘电极研究氧还原时应注意的几点问题.

2 实验部分

实验中所用电极为多晶 Pt 盘电极和不同 Pt 负载量薄膜旋转圆盘电极: 20%-Pt/C(E-Tek, 粒径约为 3.7 ± 1 nm)和 40%-Pt/C(degussa, 粒径约为 10 ± 2 nm), 多晶 Pt 盘和玻碳电极(北岛电工, 直径 5 mm, 几何面积 0.196 cm²)的处理方法如下: 先依次使用粒径 1 μm 和 0.05 μm 的氧化铝粉抛光, 然后依次使用三次水和乙醇冲洗, 最后使用大量的三次水冲洗电极表面以确保电极洁净. 薄膜电极的制备方法如下: 首先称取一定量的 Pt/C, 超声 30 min 使其均匀分散于三次水中, 再依此方法配制浓度分别为 2, 1 和 0.5 mg/mL 的 Pt/C 催化剂悬浮液, 吸取 20 μL 的悬浮液滴于玻碳电极上, 然后置于三次水饱和蒸汽压氛围内使其自然干燥, 待电极干燥后再滴加 10 μL 稀释的 Nafion 溶液(Fluka, 质量比 1:100, 5 wt%), 使其自然干燥后 Nafion 层厚度约 0.1 μm , 再依此方法制备 Pt 负载量分别为 20, 15, 10 和 5 $\mu g/cm^2$ 的电极.

氧还原极化曲线的测量实验在三腔室玻璃电解池中进行, 可逆氢参比作为参比电极, Pt 片作为对电极. 电极电势由 CHI660C 控制, 电解质溶液为 0.1 mol/L $HClO_4$ (Sigma, 70%). 测量前首先进行电极表面的清洁: 将制备好的电极浸没在 N_2 (南京特气, 99.99%)饱和的 0.1 mol/L $HClO_4$ 中, 0.05~1.2 V 电势范围内扫描循环伏安, 直至循环伏安曲线达到稳定. 电极表面清洁后更换电解池中的电解质溶液, 持续通入 O_2 15 min 以使其饱和, 再于 400~1600 rpm 下进行氧还原实验, 电势扫描速度为 20 mV/s. 每次氧还原实验都使用 CHI660C 仪器反馈法测量内阻, 然后进行补偿, 测试电位设定为氧还原过程中没有法拉第电流的电位 1.0 V, 补偿水平为 90%左右(欧姆补偿利用 CHI660C 仪器自动完成).

3 结果与讨论

图 1 为不同负载量的 Pt/C 电极在 0.1 mol/L $HClO_4$ 中的循环伏安曲线. H 吸脱附峰以及 Pt 的氧化还原峰的特征与文献[12, 17]报道的一致. 使用欠电位沉积 H 的脱附电量来计算电极活性面积^[17], 扣除双电层充电电流后 0.05~0.4 V 的积分电量即为 H 脱附电量:

$$Q_H = \frac{\int i dE}{v} \quad (4)$$

式中 v 为扫描速度, 单位面积上 H 的脱附电量为 $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 所以电极的活性面积可由下式求得:

$$ECA = \frac{Q_H}{220 \mu\text{C}/\text{cm}^2} \quad (5)$$

图 1 右下角插图即为用公式(4)和(5)计算得到的电极活性面积与担载量之间的关系, 从图中可以看出活性面积与担载量成线性关系, 说明单位质量催化剂可供吸脱附 H 的活性位点不随电极上担载量的变化而变化, 也从侧面反映了催化剂颗粒得到了充分的利用. 另外, 研究还发现氧还原实验前后电极的活性面积变化很小, 说明实验过程中纳米 Pt 基本没有发生团聚或者脱落.

图 2 为 1600 rpm 转速下不同担载量 Pt/C 电极上的氧还原极化曲线. 从图中可以看出, 纳米催化剂上的氧还原半波电位比多晶 Pt 上的正移了 $40\sim 70 \text{ mV}$, 而且纳米催化剂担载量越大, 其对应的半波电位越正. 8 个电极上的极限扩散电流密度相差很小, 接近理论值 $5.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

对图 2 中的数据, 首先将按照传统的方法在 0.1

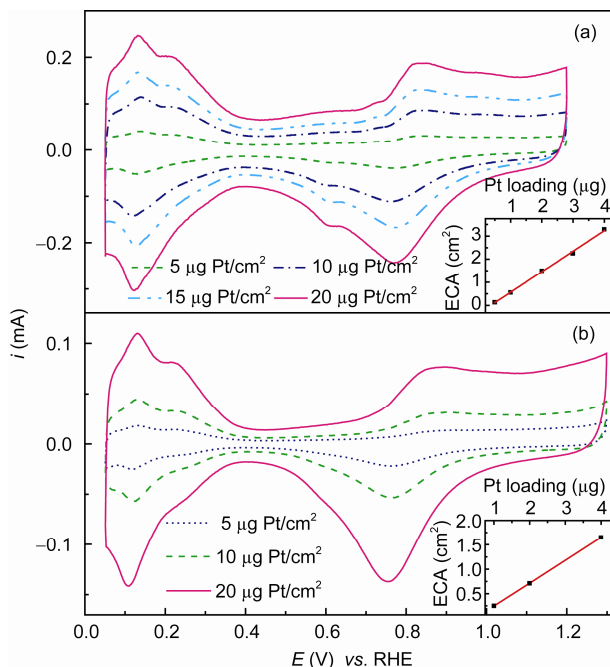


图 1 不同担载量的 20%-Pt/C 电极(a)以及不同担载量的 40%-Pt/C 电极(b)在 0.1 mol/L HClO_4 中的循环伏安曲线. 扫描速度 20 mV/s ; 插图为电极活性面积与担载量的关系

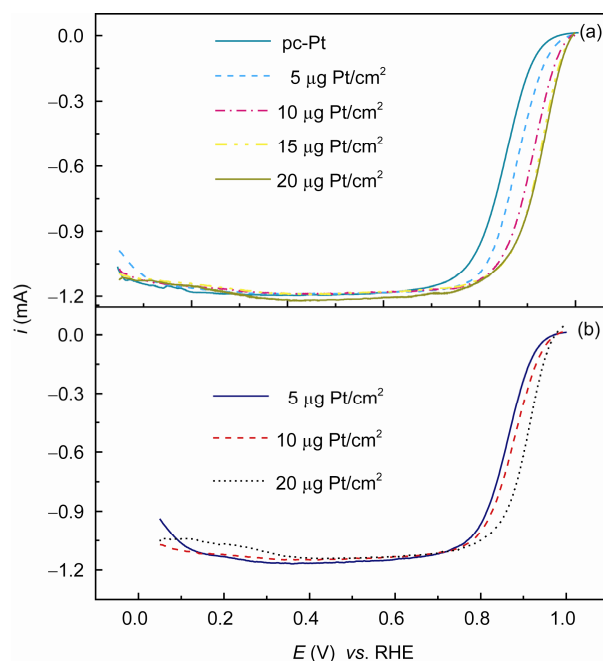


图 2 不同 20%-Pt/C 担载量电极和多晶 Pt 盘电极(a)以及不同 40%-Pt/C 担载量电极(b)的氧还原极化曲线. 电极转速 1600 rpm , 扫描速度 20 mV/s

$i_d < i < 0.8 i_d$ 区间内计算出动力学电流密度, 具体计算方法如公式(1)~(3)所示. 文献[12, 15]中详细研究了 Nafion 膜厚度对测得的动力学电流的影响, 文中指出: 当 Nafion 厚度小于 $0.2 \mu\text{m}$ 时, 可以忽略 O_2 在 Nafion 膜中传质的影响, 本实验中 Nafion 膜厚度约为 $0.1 \mu\text{m}$, 因此 $i_{f,\text{Nafion}}$ 这一项可以忽略, 将 i^{-1} 对 $\omega^{-1/2}$ 作图, 从斜率可以算出反应转移的电子数, 截距的倒数即为动力学电流. 动力学电流密度 j_k 由下式即可求出

$$j_k = \frac{i_k}{ECA} \quad (6)$$

根据以上方法计算得到的比活性面积动力学电流密度以及比质量电流与电势的关系如图 3 所示. 从图 3 可以看到, 当超电势较小时 ($E > 0.9 \text{ V}$, $\eta < 0.33 \text{ V}$), 4 个电极上的动力学电流密度相差很小, 而当超电势较大时 ($E < 0.9 \text{ V}$, $\eta > 0.33 \text{ V}$), 相同电位下无论是比活性面积的动力学电流密度还是比质量电流密度都随担载量的减小而增大, 超电势越大, 差别越明显.

此外, 还用了另一种粒径约为 10 nm 的低分散度纳米催化剂做了不同担载量下氧还原的对照实验, 发现如果利用式(3)求算反应动力学电流, 相同电位

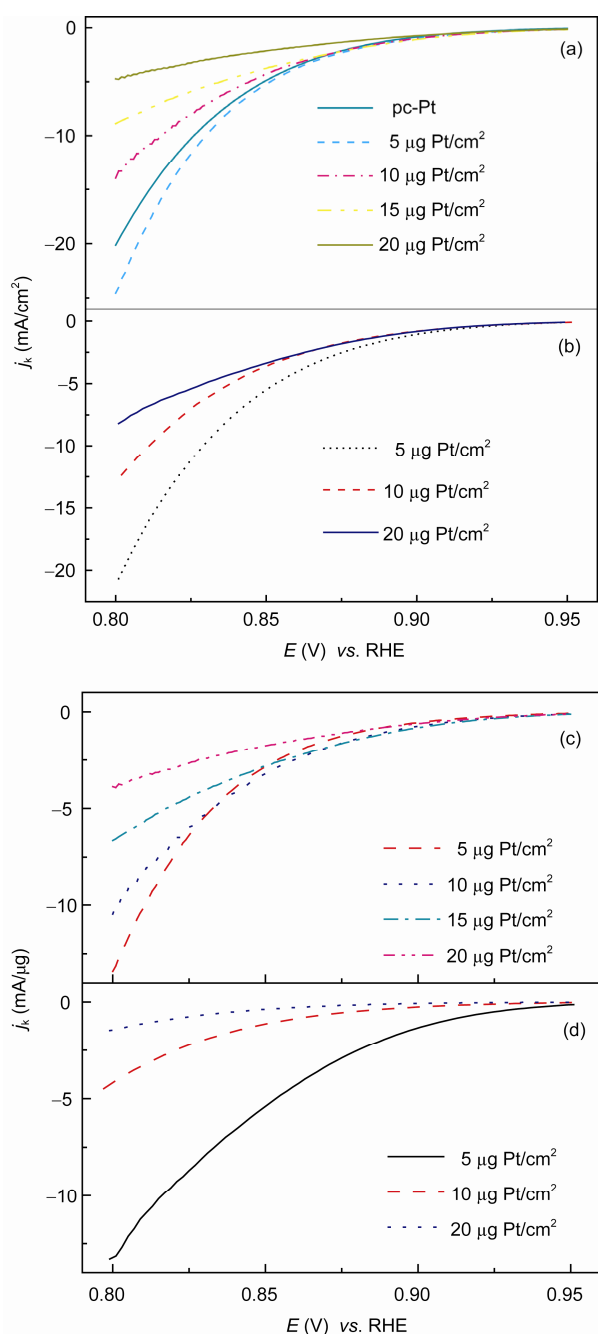


图 3 根据公式(3)估算的不同担载量纳米 20%-Pt/C 电极(a, c)和不同担载量的纳米 40%-Pt/C 电极(b, d)上的氧还原动力学电流与电极电势的关系曲线. 其中催化剂的担载量是对电极的几何面积归一化, (a)和(b)中反应动力学电流对电极活性面积进行了归一化, 而(c)和(d)中反应动力学电流对电催化剂的担载量进行了归一化. 为了对比, (a)中还并入了光滑多晶 Pt 电极上的 j_k - E 曲线

下的动力学电流密度随担载量的减小而增大这一趋

势与图 3(a)给出的结果完全一致(图 2(b), 3(b), (d)). 另外, 为了考虑 Nafion 膜中的传质过程, 公式(3)中出现 $1/i_{f, \text{Nafion}}$ 这一项, 前文中已经提到, 只有当 Nafion 膜厚度足够小时才可以忽略其对 O_2 的传质阻碍. 为了排除上述影响可能来自于 Nafion 膜, 同时做了没有 Nafion 层的对照实验, 发现其影响确实较小.

理论上讲, 催化剂对某一特定反应的动力学电流密度反映的是该催化剂的特征活性, 应当与催化剂的担载量无关, 因此推断图 3 中根据公式(3)计算得到的电流密度并不是这些纳米催化剂上氧还原的真正的动力学电流密度, 在此称之为表观动力学电流密度. 从图 3 可以看到, 表观动力学电流和催化剂担载量存在一定的关系, 由于纳米催化剂层的厚度与担载量成正比, 二者都将影响测得的表观动力学电流.

例如使用的 E-Tek 碳载铂 Pt/C 催化剂中, 载体碳颗粒的平均直径约 40 nm, 当电极上 Pt 担载量为 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时, 催化剂层厚度约为 $0.4 \mu\text{m}$, 约包含 10 层 Pt/C 颗粒. 当氧还原的超电势较小时, O_2 在电极上的反应速率很慢, 此时电极过程受动力学控制, 所以图 3 中氧还原的超电势较小区域各个电极上的动力学电流曲线基本重合, 但是对电化学活性面积归一化后的动力学电流随着担载量的增加而减小, 这是因为当担载量增加的时候有部分 Pt 催化剂并没有参与到氧还原过程中, 其催化剂的使用效率降低. 当超电势较大时, O_2 反应速率变快, 催化剂层中 O_2 的分布会出现浓度梯度, O_2 从表面扩散到内部将会对整体反应速率产生影响, 催化剂层内的传质过程如图 4 所示. 设想一极端情况: 当催化剂层足够厚时, 很可能 O_2 未扩散到催化剂底层就被消耗殆尽, 即实际上底层的催化剂未参与电催化, 而在归一化时却考虑了这部分催化剂, 由此推测过电位高区间相同电位下的动力学电流密度随担载量的减小而增大是 O_2 在催化剂层中传质控制造成的.

总之, 当超电势较低, 氧还原电流较小时, 参与反应的活性位点较少, 高担载量是使得所估算的动力学电流偏小的主要原因. 当超电势较高, 氧还原电流较大时, 需要很多位点同时参与氧还原, 这时 O_2 在催化剂层中的传质成了低估氧还原活性的主要因素. 在中等超电势时, 高担载量以及 O_2 分子在催化剂层中所受到的传质阻力都会导致所估算的动力学电流偏低.

Anderson 与 Lin 等^[18, 19]也报道了跟本文结果类似的现象, 即随着担载量增加, 按公式(3)估算的氧还原动力学电流减小. 众所周知, 在真正的燃料电池中, O_2 在气体扩散层中的传质阻力是制约其性能的一个重要因素, 可推测这样一种因素在薄膜旋转圆盘电极中也应存在, 而且其影响会因膜电极的结构、厚度、膜中催化剂的分布而异. 值得指出的是, Markovic 与 Watanabe 等^[20, 21]认为在催化剂层均匀分散、催化剂被充分利用的前提下(当担载量在 $3.5\sim 14\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内时), 计算得到的动力学电流密度与催化剂的担载量无关. 我们认真地制备多种薄膜电极, 以尝试重复上述文献的实验结果, 但是并未成功(图 3). 而图 2 和 3 中的实验结果却能很好地重现.

鉴于以上分析, 由 Koutecky-Levich 方程计算得到的表观动力学电流(公式(3))应该包括真正的动力学电流以及与 O_2 在催化剂层传质控制有关的一项 $i_{k,\text{internal}}$, 如式下式所示:

$$\frac{1}{i_{k,\text{apparent}}} = \frac{1}{i_{k,\text{true}}} + \frac{1}{i_{k,\text{internal}}} \quad (7)$$

接下来讨论以往由于忽视了 O_2 分子在催化剂层中传质从而可能导致不同小组因催化剂在电极表面的分散度、担载量的不同, 以及反应温度等实验条件的不同, 得到的实验结果差别也就相对较大.

Gasteiger 与 Markovic 等^[22, 23]认为, Pt 本体电极的氧还原活性比纳米催化剂要高 10 倍, 原因是纳米 Pt 有很多边角位其吸附 OH/O 太强, 这一观点一直被认为是非常确认的事实. 比较图 3 中 $0.8\ \text{V}$ 时多晶 Pt

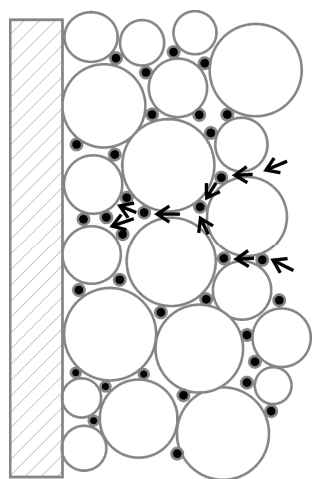


图 4 O_2 在催化剂层中的传质示意图

和 $10\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt/C 电极上的表观动力学电流密度发现, 由 10 层的 Pt/C 纳米催化剂构成的电极催化氧还原的特征活性仅比本体 Pt 低约 1/4. Shao 等^[24]的研究表明, 对于颗粒直径大于 $3\ \text{nm}$ 的纳米 Pt 催化剂, $0.93\ \text{V}$ 时的动力学电流密度接近 Pt(111)的 1/3. 这些事实说明, 之前的研究认为本体 Pt 催化氧还原的特征活性比纳米催化剂的好 10 倍很可能是计算纳米催化剂上的氧还原的动力学电流时没有完全排除传质的影响造成的^[19].

尺寸效应也是一个被广泛研究但依然存在争议的问题, Takasu 与 Shao 等^[24-27]人认为尺寸效应确实存在, 可能和催化剂电子结构有关, 当颗粒尺寸变小时, 其与 O_2 的相互作用变得更强, 而 Watanabe 与 Lin^[19, 21]认为不存在所谓的尺寸效应, 且纳米 Pt 催化剂和本体 Pt 的催化性能相近. 导致这些分歧的存在的一个重要原因是由于改变粒径的同时, 不能严格保证表征活性时电极上的薄膜催化剂的结构一致, 因此很难真正在完全排除传质后得到纯粹的动力学电流.

另外, 在光滑的 Pt 电极上, 超电势较小时氧还原的 Tafel 斜率为 $-60\ \text{mV}/\text{dec}$, 而在超电势较大时斜率变为 $-120\ \text{mV}/\text{dec}$, 一般认为是其斜率的改变与决速步骤前转移的电荷数发生变化造成的^[15, 28, 29]. 但是对纳米催化剂构成的薄膜电极, Neyerlin 和 Lin^[19, 30, 31]最近的研究表明, 催化剂层内部传质障碍也可导致在不同电位区 Tafel 斜率的变化.

从以上的讨论中可知, 对很多关于氧还原的动力学行为的问题依然存在争议, 一方面是因为很多复杂的因素交织着影响氧还原的活性. 其中, 一个重要的因素就是本文讨论的传质的影响. 实际上这种影响对使用薄膜旋转圆盘电极方法研究其它气体电极反应的情形也同样存在. 因此在使用上述方法以及进行后续数据分析时必须小心.

4 结论

通过研究不同担载量 Pt/C 电极的氧还原活性, 实验结果发现, 忽略所担载的催化剂是否真正参与反应以及 O_2 在催化剂层中的扩散传质会造成同一电位下的表观动力学电流密度随担载量的增大而减小.

在利用薄膜旋转圆盘电极表征气体在纳米催化剂上的电催化反应活性时活性时必须注意: (1) 催化

剂层分散的好坏以及气体分子在催化剂层中传质会对测得的活性有较大的影响, 所以在保证催化剂在玻碳电极上均匀分布的前提下尽量使用较薄的电极;

(2) 不同粗糙度、分散度、担载量的催化剂活性比较

很难完全排除传质的影响. 最好能首先研究担载量与分散度的影响, 根据不同担载量催化剂归一化后的动力学电流密度曲线是否重合来验证得到的是否是真实的动力学电流, 再进行后续分析.

致谢 本工作得到中国科学院百人计划以及国家自然科学基金面上项目(21073176)资助, 特此致谢.

参考文献

- Kucernak AR, Toyoda E. Studying the oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions under realistic fuel cell conditions. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1728–1731
- Lu YC, Gasteiger HA, Shao-Horn Y. Method development to evaluate the oxygen reduction activity of high-surface-area catalysts for Li-air batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: A70–4
- Markovic NM, Schmidt TJ, Stamenkovic V, Ross PN. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review. *Fuel Cells*, 2001, 1: 105–116
- Chen YX, Li MF, Liao LW, Xu J, Ye S. A thermostatic cell with gas diffusion electrode for oxygen reduction reaction under fuel cell relevant conditions. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1434–1436
- Wang JX, Markovic NM, Adzic RR. Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: Intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 4127–4133
- Yano H, Higuchi E, Uchida H, Watanabe M. Temperature dependence of oxygen reduction activity at Nafion-coated bulk Pt and Pt/carbon black catalysts. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 16544–16549
- Kuzume A, Herrero E, Feliu JM. Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media. *J Electroanal Chem*, 2007, 599: 333–343
- Markovic N, Gasteiger H, Ross PN. Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1591–1597
- Markovic NM, Gasteiger HA, Ross PN. Oxygen Reduction on Platinum low-index single crystal surfaces in sulfuric acid solution-rotating ring-Pt(HKL) disk studies. *J Phys Chem*, 1995, 99: 3411–3415
- Gloaguen F, Andolfatto F, Durand R, Ozil P. Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modeling. *J Appl Electrochem*, 1994, 24: 863–869
- Gloaguen F, Convert P, Gamburzev S, Velev OA, Srinivasan S. An evaluation of the macro-homogeneous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 3767–3772
- Schmidt TJ, Gasteiger HA, Stab GD, Urban PM, Kolb DM, Behm RJ. Characterization of high-surface area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 2354–2358
- Antoine O, Bultel Y, Durand R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion(R). *J Electroanal Chem*, 2001, 499: 85–94
- Markovic NM, Ross PN. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surf Sci Rep*, 2002, 45: 121–229
- Paulus UA, Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. *J Electroanal Chem*, 2001, 495: 134–145
- Schmidt TJ, Paulus UA, Gasteiger HA, Behm RJ. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions. *J Electroanal Chem*, 2001, 508: 41–47
- Chen D, Tao Q, Liao LW, Liu SX, Chen YX, Ye S. Determining the active surface area for various platinum electrodes. *Electrocatalysis*, 2011, 2: 207–219
- Anderson AB, Roques J, Mukerjee S, Murthi VS, Markovic NM, Stamenkovic V. Activation energies for oxygen reduction on platinum alloys: Theory and experiment. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1198–1203
- Shih YH, Sagar GV, Lin SD. Effect of electrode Pt loading on the oxygen reduction reaction evaluated by rotating disk electrode and its implication on the reaction kinetics. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 123–130
- Mayrhofer KJJ, Strmcnik D, Blizanac BB, Stamenkovic V, Arenz M, Markovic NM. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 3181–3188

- 21 Higuchi E, Uchida H, Watanabe M. Effect of loading level in platinum-dispersed carbon black electrocatalysts on oxygen reduction activity evaluated by rotating disk electrode. *J Electroanal Chem*, 2005, 583: 69–76
- 22 Gasteiger HA, Markovic NM. Just a dream—or future reality? *Science*, 2009, 324: 48–49
- 23 Gasteiger HA, Kocha SS, Sompalli B, Wagner FT. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 56: 9–35
- 24 Shao M, Peles A, Shoemaker K. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: Particle size effect on oxygen reduction reaction activity. *Nano Lett*, 2011, 11: 3714–3719
- 25 Takasu Y, Ohashi N, Zhang XG, Murakami Y, Minagawa H, Sato S, Yahikozawa K. Effects of platinum particles on the electroreduction of oxygen. *Electrochim Acta*, 1996, 41: 2595–2600
- 26 Kinoshita K. Particle-size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 845–848
- 27 Mayrhofer KJJ, Blizanac BB, Arenz M, Stamenkovic VR, Ross PN, Markovic NM. The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 14433–14440
- 28 Uribe FA, Springer TE, Gottesfeld S. A microelectrod study of oxygen reduction at the platinum/recast-Nafion film interface. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 765–773
- 29 Genies L, Faure R, Durand R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. *Electrochim Acta*, 1998, 44: 1317–1327
- 30 Neyerlin KC, Gu W, Jorne J, Gasteiger HA. Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1955–A1963
- 31 van der Vliet D, Strmcnik DS, Wang C, Stamenkovic VR, Markovic NM, Koper MTM. On the importance of correcting for the uncompensated Ohmic resistance in model experiments of the oxygen reduction reaction. *J Electroanal Chem*, 2010, 647: 29–34

Effect of catalyst loading on the evaluation of kinetic parameters of gas electrode reactions by using thin film rotating disk electrode method

LIAO LingWen, CHEN Dong, ZHENG YongLi, LI MingFang, KANG Jing, CHEN YanXia*

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

*Corresponding author (email: yachen@ustc.edu.cn)

Abstract: Thin film rotating disk electrode (TFRDE) method is commonly used for studying the kinetics of gases reactants at electrodes composed of metal nanoparticles, whose solubility in the aqueous solutions are rather low ($< 1 \text{ mmol/L}$). The mass transport of gas reactants to the active sites within the catalyst layer was always neglected when evaluating the kinetic parameters of such gas electrode reaction. In this work, the kinetics of oxygen reduction at electrodes composed of carbon supported Pt nanoparticles (Pt/C, E-tek) with different Pt loading was examined by thin film rotating disk electrode (TFRDE) method. It was found that both “apparent kinetic currents” in terms of specific current ($\text{mA}/\text{cm}^2 \text{ Pt}$) and mass specific current ($\text{mA}/\mu\text{g Pt}$) calculated by Koutecky-Levich equation increased with the decrease of Pt loading at the same overpotential. This indicates that the effect of mass transfer within the catalyst layer cannot be ignored for such analysis, which changes significantly with different structures and thicknesses of the catalyst layer, the dispersion of the metal nanoparticles and so on. When analyzing the activity of gas electrode reactions at electrodes composed of supported metal nanoparticles, the effect of catalyst loading and catalyst layer structure should be systematically investigated to make sure whether true kinetic activity of the catalyst is deduced.

Keywords: gas electrode reaction, thin film rotating disk electrode (TFRDE) method, mass transport, proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), oxygen reduction reaction (ORR), Pt/C electrode