



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Fundamental research on the voltammetry of polycrystalline gold

Yang, S.

Citation

Yang, S. (2024, April 9). *Fundamental research on the voltammetry of polycrystalline gold*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3731809>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3731809>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

总结

伏安法技术起源于最初的汞电极，逐渐扩展到了各种固体材料的广泛应用，如今已经发展成为一项不可或缺的技术。它为材料的电化学性质和行为提供了有价值的见解，因此在材料科学、能量存储、腐蚀研究和传感器开发等多个领域都产生了深远的影响。在伏安图中，当电位仪改变工作电极上的电位时，对电流响应进行正确解释变得尤为关键。在早期与电化学相关的表面科学著作中，金电极的研究曾是焦点之一，特别是在 Frumkin、Butler、Browden 和 Rideal 等学者的研究中，这些研究与最初对汞的研究同时期进行着。因为黄金是最早用于固体电极研究的材料之一，因此对金电极的电化学行为的解释为许多现代科学领域奠定了基础。

在本论文中，我们通过结合原位拉曼和伏安法测量（第 2 章），探究了氧化物类型与氧化还原活性之间的关系。通过利用 RRDE 和 EQCM，我们深入研究了氧化物还原峰的行为，从一个新的角度揭示了金氧化物结构重构的规律（第 3 章）。此外，我们使用 EQCM 评估了在化学吸附存在时和在催化氧气还原过程中表面电荷的分布（第 4 章）。在本章中，主要的目标是总结本论文中描述的发现，以及这些发现如何改变对黄金伏安行为的解释。

分离的氧化还原峰表明存在不同类型的氧化物，并不能反映内外层的不同。

在电化学历史中，对于氧化物形成的实验探索可以追溯到上世纪 30 年代。"电荷曲线"方法最初由 Bowden 和 Rideal 引入，用于测量 Hg 的双电层电容，而在上世纪 30 年代初，Frumkin 和 Butler 等人独立地将其应用于铂和金的电化学过程的研究。在上世纪 60 年代，Will 和 Knorr 取得了重大进展，通过使用恒电位仪深化了我们对贵金属电化学表面过程的理解。这种方法是电位扫描方法（即伏安法）的延伸，在当时早已被应用于滴汞电极（DME）的极谱法中。这一方法为探索贵金属界面过程提供了新的途径。受电化学仪器进步影响，精准可控的电位技术的应用保障了研究金属阳极氧化膜的形成过程的准确性。与气相氧化方法或采用控制电流的氧化方法相比，这种方法在观察氧化膜形成过程方面具有明显的优势。

在氧化层形成和还原的研究中，早年的电化学家们将不同的氧化物还原峰与不同氧化层之间建立了关联。这种关联最早可以追溯到 Shibata 对厚层的铂氧化膜还原行为的解读，他在负电位扫描过程中区分了准二维氧化膜 (α 状态) 和厚氧化膜 (β 状态)。Shibata 提出，厚氧化膜 (β 状态) 将位于金属块和残余 β 氧化膜外表面新沉积金属原子层之间，而那些新沉积的金属原子层则被认为来源于 α 状态氧化膜的还原。

然而，Burke 和 Roche 提出了一种替代模型，被称为水合氧化物模型。根据 Burke 模型，厚金属氧化物包括内部单分子层（紧密且无水的）和外部氧化物层（疏松且水合的）。在水合氧化物模型中，内部氧化物层总是首先被还原，然后是外部氧化物层。尽管这些论文缺乏直接的实验证据来连接氧化物层与不同还原峰，但由于这种模型的存在，使得人们可以通过追溯还原峰的行为来探索各种材料的不同氧化物层，因此该模型开始更广泛地用于研究不同氧化层行为。因此，这种因为错误地将伏安法数据视为区分内部无水氧化物层和外部水合氧化物层的行为，曾一度被视为研究不同氧化层的便利手段。

在**第二章**中，我们深入研究了金氧化物在整个 pH 范围内的还原峰，揭示了现有水合氧化物模型的一个重大缺陷。首先，氧气还原峰在早年的许多文献中经常被误认为氧化物还原峰，导致对氧化层结构分析的不准确。虽然氧化物必然存在具有内层和外层，但关键问题是：氧化物层与不同还原峰之间是否存在必要的逻辑联系？

于是，我们通过采用循环伏安法和表面增强拉曼光谱的结合，对金氧化物进行了更深入的研究。最终，我们确认了两种明显依赖于 pH 的氧化物的存在。 α 氧化物主要出现在低 pH 环境中，而 β 氧化物则在高 pH 环境中占主导地位。通过对金氧化物还原行为的系统追踪和原位表面增强拉曼光谱 (SERS) 的表征，我们确认了这两种不同氧化物的存在。进一步的研究还表明，这两种氧化物对氧气析出反应 (OER) 至关重要，它们会导致不同的 OER 途径。我们的研究表明，存在两种 OER 机制：一种通过 α 氧化物介导的质子耦合电子转移 (PCET) 步骤进行水分裂，另一种机制是通过 $\text{Au}(\text{OH})_3$ (β 氧化物) 的去质子形式介导，其中电子和质子转移是分离的。这种 pH 有关的氧化物的准确识别为我们全面了解金属氧化物在不同 pH 范围内的

OER 机制提供了不同的视角。此外，基于这一发现，我们得以理解了在不同溶液 pH 环境下 OER 活性会发生变化的原因。

氧化物还原峰异常电位漂移：是氧化物结构自我重构过程的反映，而非电解质中难以理解的离子效应。

目前，我们对金属氧化物结构的原子尺度的理解主要依赖于真空中进行的异位光谱技术和对定义明确、高度对称的金属表面的计算。然而，在催化过程中，金属氧化物表面的腐蚀和重构导致了无定形结构的形成。这些结构与在真空和计算中研究的结构简单的单晶界面有着明显的不同。目前，科学界对金属氧化物催化剂的真实的原子结构知之甚少，尤其是在发生电催化的固液界面的原子结构。因此，无定形氧化物在催化过程中的结构变化是一直被认为是最具挑战性的科学问题之一。

在**第二章**中，我们修正了传统的水合模型，该模型错误地将不同的金氧化物还原峰视为来自不同氧化层的还原过程。这一模型的纠正促使我们开始重新考虑氧化物的非能斯特行为（即氧化物还原峰的异常电位漂移）背后真正的原因。这种重新思考的重要性在于，过去对氧化物非能斯特行为的许多解释都建立在与水合模型相关的误解基础上。基于这些原因，我们有了我们**第三章**中科学发现。

在**第三章**中，我们探讨了伏安曲线中氧化物还原峰的异常电位移动，即“非能斯特行为”。我们采用了包括 RRDE 和 EQCM 在内的原位技术，这些工具使我们能够深入探讨无定形氧化物结构在真实催化环境中的复杂性。我们展示了，在氧化条件下， Au^{3+} 阳离子不断在无定形金氧化物中形成，并且这是造成先前未能理解的非能斯特电位移动等现象的主要原因。 Au^{3+} 阳离子在金氧化物的结构变化中发挥了关键作用，它们与存在于无定形金氧化物层和电解质溶液中的亲核试剂形成不同的键，从而在固液界面上主导了这种相互作用。此外，我们展示了这些裸露的阳离子位点不仅在固液界面的结构中发挥着关键作用，而且还积极参与了催化水氧化反应。

在这项研究中，我们介绍了金属非共价态（离子和水合金属阳离子）与共价氧化物之间的重要联系。这种逻辑联系发现的意义在于，使我们可以通过追踪氧化物还原的非能斯特行为，得以追踪金属离子在无定形金属氧化物中引起的结构变化。这提醒我们，在金属氧化物中，金属的键合模型（离子键、共价键或氢键）对于理解氧化物结构的演变至关重要。

探索表面电荷分布在化学吸附/解吸和催化过程中是可能的。

受到前两章的工作启发（重点关注于氧化物存在的高电位区间），我将注意力转向相对负的电位范围，即没有氧化物存在的电化学双层电位区间。我们从头开始，以了解过去关于金在双层区域的电化学行为，于是**第四章**应运而生。

我们对界面上电化学双层结构的最初理解来自对汞的表面张力测量，其中零电位（PZC）被确定为在电毛细曲线上具有最大表面张力的电位。表面剩余电荷的变化会引起离子的重新分布，导致在伏安图中可观察到的非法拉第电流。由于剩余电荷与非法拉第电流之间存在逻辑联系，因此允许我们通过电流响应而无需表面张力测量来研究过量电荷。这种关联对于固体电极至关重要，因为在固体材料上不可能进行表面张力测量。因此，对于固体电极而言，从伏安图中电流响应计算得到的电化学电容测量在理解电极表面的电化学界面结构方面发挥了至关重要的作用。

然而，由于离子的化学吸附/解吸过程经常发生在固体电极，这些化学过程导致的法拉第电流的存在对电容测量的准确性构成了严峻的挑战。虽然许多改进的 GCS 模型通过整合涉及电子转移的吸附/解吸来讨论电双层结构，但必须强调的一点是，我们仍然缺乏对在化学吸附/解吸存在的情况下剩余电荷的分布的准确理解。

石英晶体微天平（QCM）作为一种质量传感器的潜在用途最早是由 Sauerbrey 于 1959 年首次证明的。Nomura 和 Okuhara 在他们 1982 年的论文中将 QCM 的适用性扩展到基于液体的系统，从而推动了 EQCM 在界面电化学领域的发展。最初，QCM 主要用作薄膜沉积的监测器以控制膜厚度。EQCM 测量背后的最初应用根植于涉及电化学沉积的法拉第电荷和质量变化之间存在关联。然而，越来越多的研究表明，EQCM 还可以检测到离子和阳离子的静电吸附。这些

努力激发了我们对金表面过量电荷分布的研究，这主要是通过伏安法和 EQCM 测量的结合来完成。

在**第四章**中，我们介绍了使用 EQCM 作为一种创新方法来识别和量化电极表面剩余的自由电荷的分布。EQCM 利用石英晶体的振荡频率作为对金电极上质量变化的敏感指标。通过利用石英晶体对自由电荷的静电吸引的频率响应，这种方法可能提供了一种识别存在正剩余电荷和负剩余电荷的电位区域的手段。通过比较 EQCM 记录的频率响应和循环伏安法记录的电容，我们可以估算整个 pH 范围内过量自由电荷和法拉第电荷的量。此外，通过检查剩余自由电荷和频率响应之间的相关性，我们构建了 Ar 和 O₂ 饱和溶液的剩余自由电荷分布图。这些图表旨在直观地展示剩余电荷在特定 pH 水平和催化前后的不同电位下如何波动的。

实验结果是令人兴奋的，因为通过这项研究，我们不仅对在化学吸附中表面电荷（剩余电荷和成键电荷）的分布有了深入了解，而且令人惊讶地发现是，即使在氧还原过程中，这种测试过量电荷分布的方法仍然有效。

我们论文中的发现激发了我们对更深入的研究伏安行为的渴望。首先，Burke 模型涉及不同氧化层是基于各种贵金属的氧化物还原行为提出的。**第二章**揭示了将 Burke 模型应用于金时的不准确性，我们仍然需要检查该模型对其他金属的适用性。其次，电解质离子对金氧化物还原行为的相对有限影响为探索非能斯特行为与氧化物结构变化之间的关系开辟了途径（**第三章**）。这个发现引发我们思考了一个更有趣的问题：当电解质离子在更复杂的金属氧化物中也对非能斯特行为产生影响时，那些存在于氧化物中的金属阳离子如何发挥作用呢？第三，我们的工作表明了氧在金上的氧化还原过程的界面环境存在显著差异。因此，理解这些电极结构变化对于解释这些反应的高过电位变得至关重要（**第 2-4 章**）。最后，第四章表明 EQCM 可以用于探索 ORR 期间金上的富余自由电荷。这又引发了一个有趣的可能性，即在各种材料和不同电化学反应过程中调查富余自由电荷。

此外，我们前面提到的这三章启发我们重新思考在伏安法中如何理解应用电位和电流之间的关系的问题。例如，我们如何解释不同时间尺度（如测量时间）下氧化还原峰形状

的变化? 我们如何精确地识别伏安法中不同均相和异相过程中活性物种的空间分布? 为什么我们有时在伏安法中观察到氧化和还原电荷之间是不平衡的呢?