

2020-04-28

## Cyclic Voltammetry Coupled with Faradic Adsorption/Desorption Processes: A Finite Element Simulation

Jia-yao GUO

Duan CHEN

Jie ZHANG

1. Chemistry and Chemical Engineering Innovation and Entrepreneurship Education Center of Hunan Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, 411201, Hunan, China;; jiezhang@hnust.edu.cn

Dong-ping ZHAN

---

### Recommended Citation

Jia-yao GUO, Duan CHEN, Jie ZHANG, Dong-ping ZHAN. Cyclic Voltammetry Coupled with Faradic Adsorption/Desorption Processes: A Finite Element Simulation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(2): 281-288.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190411

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss2/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190411

Article ID:1006-3471(2020)02-0281-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(2): 281-288

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 法拉第吸脱附偶联过程循环伏安行为的有限元分析

郭佳瑶<sup>1</sup>, 陈 焯<sup>1</sup>, 张 杰<sup>1\*</sup>, 詹东平<sup>2</sup>

(1. 湖南科技大学化学化工学院, 湖南省普通高校化学与化工创新创业教育中心, 湖南 湘潭 411201;

2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 法拉第吸脱附偶联过程的电化学行为较为复杂, 难以定量获得其表界面反应动力学信息. 本文通过 COMSOL 有限元软件对法拉第吸脱附偶联过程的循环伏安行为进行数值分析, 研究了反应物或产物不同吸附条件下的循环伏安行为. 结果表明: 当反应物或产物弱吸附时, 可通过阴、阳极峰电流之差实现饱和吸附量的定量表征. 随着吸附平衡常数的增大, 反应由弱吸附向强吸附过渡, 峰电流由扩散峰与吸脱附峰相互重叠过渡到相互分离的吸脱附“前波”或“后波”特征. 该吸脱附特征峰的形状和位置与电势依赖的吸附平衡常数有关. 吸附平衡常数及其电势依赖程度越大, 吸脱附峰偏离扩散峰越远, 吸脱附峰越尖锐. 该模型为法拉第吸脱附偶联过程的循环伏安研究提供了一种定量研究方法, 能够帮助研究者从复杂的吸脱附伏安行为中定量获得饱和吸附量和吸附平衡常数等信息, 并对涉及吸脱附的电催化研究具有一定指导意义.

**关键词:** 法拉第吸脱附; 异相电子转移; 电极过程; 循环伏安; 有限元模拟

**中图分类号:** O646.54

**文献标识码:** A

法拉第吸脱附偶联过程是氢析出、氧还原、CO<sub>2</sub> 还原、甲醇氧化等表面电催化反应的基本过程<sup>[1-5]</sup>. 催化过程的本质是催化剂表面与反应物形成吸附过渡态, 然后再经历过渡态的解离脱附形成目标产物的过程<sup>[6]</sup>. 通过调控催化剂表面电子结构(如调控纳米形貌、表面掺杂以及合金化等方法)以提高催化反应活性, 其本质在于调节各个反应路径中过渡态的吸附和脱附能垒<sup>[7-10]</sup>. 因此, 中间过渡态在催化剂表面的吸脱附行为及其动力学对电催化活性至关重要.

偶联吸脱附的电极过程, 其研究方法主要包括传统电化学技术(循环伏安法和交流阻抗法等)、谱学电化学技术(表面增强红外光谱和表面增强拉曼光谱等)以及电化学扫描探针技术(EC-SPM)<sup>[11]</sup>. 谱学电化学技术具有很高的能量和时间分辨率, 能够在分子层面获得吸附物和中间产物的分子结构和取向等信息, 进而获得偶联吸脱附的电极过程反应机理<sup>[12-14]</sup>. 但其空间分辨不足, 且难以实现

吸附量和吸附平衡常数的定量表征. EC-SPM 具有纳米级空间分辨率, 能够对不同晶面活性位点及其表面分子吸附排列取向随电极电势的变化进行成像, 但依然难以定量获得吸附量和吸附平衡常数等信息<sup>[15-18]</sup>. 需要指出的是, 扫描电化学显微镜(SECM)通过针尖产生的电活性物种对基底活性吸附物种进行滴定, 能够实现不同电位下活性吸附物种覆盖度的定量表征, 进而获得氢析出、氧还原反应决速步骤等动力学信息<sup>[19-21]</sup>. 虽然传统电化学技术难以获得表面吸附分子或原子的结构信息, 电极表面整体电化学信号也使其在空间分辨上存在不足. 但循环伏安法作为一种快速简便的电化学测量方法, 能够迅速判断电活性物种在电极表面是否具有法拉第吸脱附过程. 更重要的是, 该方法具有很高的灵敏度, 能够实现吸附覆盖度、吸附平衡常数和吸附能的定量表征<sup>[22-23]</sup>.

作者课题组采用纳米电极伏安法研究了氧吸附物种和 CO 在 Pt 表面的吸附和表面扩散行为,

收稿日期: 2019-04-10, 修订日期: 2019-06-20 \* 通讯作者, Tel: (86-731)58290045, E-mail: jiezhang@hnust.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 51605404)、湖南省自然科学基金项目(No. 2018JJ3142)、湖南科技大学博士科研启动基金(No. E51792)、湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划(No. 201710534030)资助

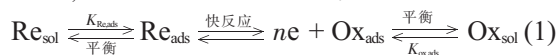
定量获得了氧吸附物种的表面扩散系数  $((5.61 \pm 0.84) \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ , 证明了氧吸附物种表面扩散对 Pt 催化剂抗毒化和再活化作用<sup>[3]</sup>. 然而法拉第吸脱附偶联过程的电化学行为较为复杂, 无论是 SECM 还是循环伏安法, 定量解析其所包含的吸脱附平衡性质和反应动力学信息都具有一定难度. 往往需要借助数值模拟对其中所包含的传质和反应动力学过程进行数学建模, 通过数值解与实验数据的拟合, 实现吸脱附相关参数的定量表征.

COMSOL Multiphysics 有限元模拟仿真软件具有完善的电化学仿真模块, 能够实现复杂电化学反应和传质过程的数学建模与数值求解<sup>[24-25]</sup>. 本文利用 COMSOL 有限元模拟仿真软件对法拉第吸脱附偶联过程的循环伏安行为进行数值分析, 研究了反应物或产物不同吸附条件下的循环伏安行为, 并以反应物吸附为例, 研究了扫描速率、饱和吸附量和吸附平衡常数对循环伏安图的影响. 该模型为法拉第吸脱附偶联过程的循环伏安研究提供了一种定量研究方法, 能够帮助研究者从复杂的吸脱附伏安行为中定量获得饱和吸附量和吸附平衡常数等信息, 有助于理解和区分表面过程与溶液过程的不同行为特征, 并对涉及吸脱附的电催化研究具有一定指导意义.

## 1 理论与模拟

### 1.1 反应模型

当反应物和生成物在电极表面均发生法拉第吸脱附时, 该反应机理可表示为:



其中式(1)和(2)分别为吸脱附物种和溶液物种的电子转移过程,  $K_{\text{Re,ads}}$  和  $K_{\text{Ox,ads}}$  为吸附反应平衡常数,  $k_f$  和  $k_b$  为氧化还原反应速率常数. 为了简化模型, 避免引入法拉第吸脱附动力学参数, 作者假设式(1)中的吸附物种具有快速电子转移动力学, 决速步骤为吸脱附过程, 且吸脱附过程能迅速地建立平衡. 此时, 吸脱附电子转移速率取决于由吸附平衡所决定的吸附量随时间的变化率.

### 1.2 求解域方程与边界条件

通过 Fick 第二定律对中心轴对称坐标下的扩散场进行求解:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_i}{\partial R} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} \right) = 0 \quad (3)$$

其中  $C_i$  为电活性物种浓度,  $D_i$  为其扩散系数.  $i$  代表 Ox 和 Re. 中心轴对称的几何求解域如图 1 所示. 其中,  $r_e$  为电极半径,  $r_i$  为绝缘包封层半径. 图中数字代表的各边界条件如下:

边界 1、3、4 为绝缘对称边界, 电活性物种垂直于该边界的法向流量为零:

$$\nabla C_i \cdot \vec{n} = 0 \quad (4)$$

其中,  $\vec{n}$  为垂直于边界的向内单位矢量.

边界 5、6、7 为无穷远处本体溶液, 其浓度边界:

$$C_i = C_i^* \quad (5)$$

其中,  $C_i^*$  为电活性物种的本体浓度.

边界 2 为电极表面, 由 Butler-Volmer 方程所控制的流量边界为:

$$\begin{aligned} -\vec{n} \cdot D_{\text{Re}} \nabla C_{\text{Re}} &= k^0 C_{\text{Ox}} \exp \left[ \frac{-\alpha(E-E^0)nF}{RT} \right] - \\ &k^0 C_{\text{Re}} \exp \left[ \frac{(1-\alpha)(E-E^0)nF}{RT} \right] - \frac{d\Gamma_{\text{Re}}}{dt} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} -\vec{n} \cdot D_{\text{Ox}} \nabla C_{\text{Ox}} &= k^0 C_{\text{Re}} \exp \left[ \frac{(1-\alpha)(E-E^0)nF}{RT} \right] - \\ &k^0 C_{\text{Ox}} \exp \left[ \frac{-\alpha(E-E^0)nF}{RT} \right] - \frac{d\Gamma_{\text{Ox}}}{dt} \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $k^0$  为标准电子转移速率常数,  $\alpha$  为转移系数,  $n$  为电子转移数,  $F$  为法拉第常数,  $R$  为理想气体常数,  $T$  为热力学温度,  $E^0$  为标准电极电势,  $E$  为电极电势,  $\Gamma_{\text{Re}}$  和  $\Gamma_{\text{Ox}}$  为吸附量. 循环伏安电势波形函数设置为:

$$E = (E_{\text{ini}} + vt)sw_1 + (E_{\text{fin}} - (t - t_{\text{seg}})v)sw_2 \quad (8)$$

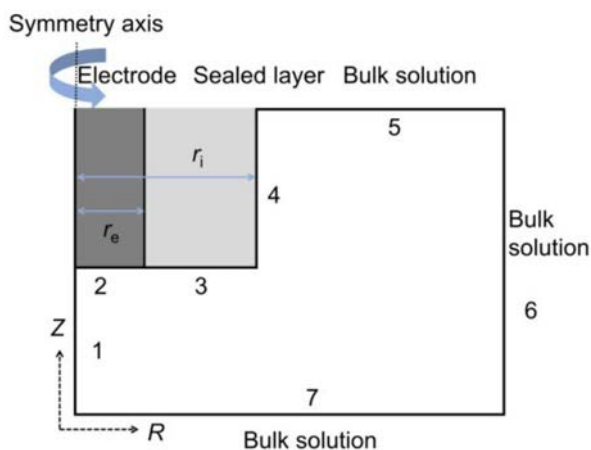


图 1 几何模型

Fig. 1 Geometry of model

其中,  $E_{\text{ini}}$  为初始电位,  $E_{\text{fin}}$  为终止电位,  $v$  为扫描速率,  $t_{\text{seg}}$  为扫描一段所需时间,  $t_{\text{seg}} = (E_{\text{fin}} - E_{\text{ini}})/v$ .  $sw_1$  和  $sw_2$  为一阶连续导数的平滑 Heaviside 函数所表示的电势转换函数. 当  $t < t_{\text{seg}}$  时,  $sw_1 = 1, sw_2 = 0$ . 当  $t > t_{\text{seg}}$  时,  $sw_1 = 0, sw_2 = 1$ . 假设吸脱附行为服从 Langmuirian 吸附, 吸附量与电极表面附近吸附质浓度的关系为:

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_i^0 K_{i,\text{ads}} C_i}{1 + K_{i,\text{ads}} C_i} = \Gamma_i^0 \theta_i \quad (9)$$

其中  $\Gamma_i^0$  为满单层饱和吸附量,  $\theta_i$  为覆盖度.  $K_{i,\text{ads}}$  为吸附平衡常数.

电势依赖的吸附平衡常数定义为:

$$K_{i,\text{ads}} = K_{i,\text{ads}}^1 \exp(-\sigma n F (E - E^0) / RT) \quad (10)$$

其中,  $K_{i,\text{ads}}^1 = K_{i,\text{ads}}^0 \exp(0.4 \sigma n F / RT)$ ,  $K_{i,\text{ads}}^0$  为与电势无关的吸附平衡常数.  $K_{i,\text{ads}}^0 = \exp(-\Delta G_{i,\text{ads}}^0 / RT)$ .  $\Delta G_{i,\text{ads}}^0$  为与电势无关的吸附反应吉布斯自由能.  $\sigma$  为引入参数, 用以描述吸附平衡常数对电极电势的依赖程度. 当  $\sigma = 0$  时, 公式(10)变为  $K_{i,\text{ads}} = K_{i,\text{ads}}^0$ , 即为与电势无关的吸附平衡常数. 当  $\sigma \neq 0$  时, 公式(10)表示电势依赖的吸附平衡常数.

将求解域划分成 46748 个自由三角形网格单元, 对电极表面进行网格加密, 划分成 2256 个边界单元. 模拟使用商业化的多物理场有限元模拟仿真软件 COMSOL Multiphysics 5.4. 通过求解上述边界条件下的传质方程(式 3), 表面法向总流量(扩散流量和吸脱附流量)的积分可得电极表面总电流(以 Re 吸附为例):

$$i_{\text{total}} = \int_0^{r_c} n F \left( D_{\text{Re}} \frac{\partial C_{\text{Re}}}{\partial Z} - \frac{\partial \Gamma_{\text{Re}}}{\partial t} \right) 2\pi R dR \quad (11)$$

将电极表面吸附量随时间的变化率进行积分可得电极表面吸脱附电流:

$$i_{\text{ads}} = - \int_0^{r_c} n F \frac{\partial \Gamma_{\text{Re}}}{\partial t} 2\pi R dR \quad (12)$$

上述模型适用于反应物或产物吸附的情况. 模拟过程中所使用的相关参数如表 1 所示.

## 2 结果与讨论

利用上述模型模拟得到的反应物或产物不同吸附条件下的循环伏安图如图 2 所示. 当反应物弱吸附时, 阳极峰电流比无吸附时显著增加(图 2A). 当产物弱吸附时, 阴极峰电流比无吸附时显著增加

表 1 有限元模拟相关参数

Tab. 1 Parameters used in FEM simulation

Parameter	Value
$D_i$	$7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$E^0$	0.19 V vs. SCE
$r_c$	1 mm
$n$	1
$\alpha$	0.5
$C_{\text{Ox}}^*$	$0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_{\text{Re}}^*$	$0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
$k^0$	$5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

(图 2B). (二茂铁甲基)三甲基铵( $\text{FcTMA}^+$ )在高聚石墨(HOPG)表面的吸附( $K_{\text{ads}} = 1.83 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ )和二茂铁甲醇与 3-巯基丙酸之间的氢键行为( $K_{\text{ads}} = 0.24 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ )均属于弱吸附作用<sup>[23,26]</sup>. 弱吸附时吸附物与溶液物种的氧化还原能力相差很小, 法拉第吸脱附过程与溶液物种的氧化还原过程几乎同时发生, 因此吸脱附电流和溶液物种的氧化还原电流重叠而难以区分. 当反应物或产物强吸附时, 则出现与扩散峰分离的“前波”或“后波”特征(图 2C-D). 如甲基紫精和蒽醌类二磺酸盐化合物在滴汞电极上的伏安行为<sup>[27-28]</sup>. 上述结果说明该模型能够模拟反应物或产物不同吸附情况下的循环伏安行为. 下面以反应物吸附为例, 对法拉第吸脱附偶联过程的循环伏安行为进行具体分析.

### 2.1 峰电流与扫描速率的关系

首先考察了反应物弱吸附时不同扫描速率下的循环伏安行为(图 3A). 设定  $K_{\text{Re,ads}} = 0.219 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ,  $\Gamma_{\text{Re}}^0 = 6.64 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 此时初始吸附量为  $6.55 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 仅为饱和吸附量的 9.87%. 由图 3A 可知, 反应物弱吸附时, 低扫速 ( $v < 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 下的阳极峰电流与阴极峰电流近似相等, 循环伏安图与无吸附时几乎相等. 当扫描速率增加到  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 其阳极峰电流开始略大于无吸附时的阳极峰电流, 但有无吸附时的阴极峰电流仍几乎相等(图 3A 内插图). 进一步提高扫描速率, 阳阴极峰电流均迅速增大, 阳阴极峰电流之差也逐渐增大. 此时的总阳极峰电流包括法拉第脱附电流和溶液物种的氧化电流, 而总阴极电流仅为溶液物种的还原电流. 由于电势回扫时溶液中存在大量  $\text{Ox}$ , 且弱吸附时



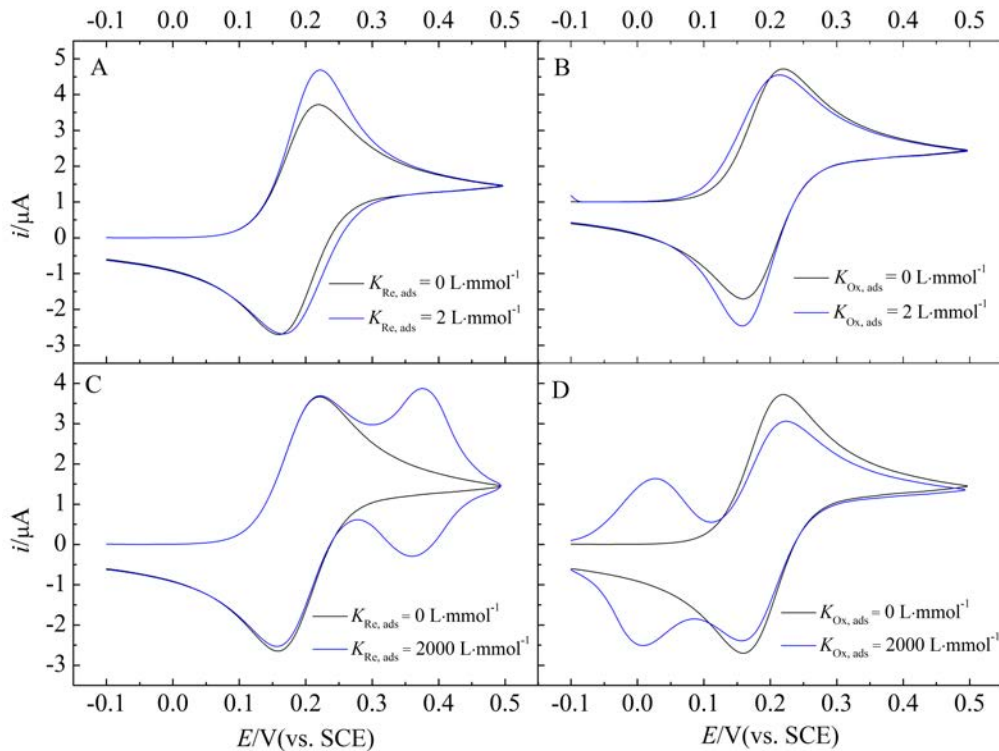


图 2 不同拉第吸脱附条件下的循环伏安模拟图. (A) 反应物弱吸附; (B) 产物弱吸附; (C) 反应物强吸附; (D) 产物强吸附.  $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Gamma_i^0 = 6.64 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Fig. 2 Simulated cyclic voltammograms under different Faradic adsorption/desorption conditions. (A) Reactant adsorbed weakly; (B) product adsorbed weakly; (C) reactant adsorbed strongly; (D) product adsorbed strongly.  $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Gamma_i^0 = 6.64 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Re 脱附后对本体溶液中 Ox 的浓度增加非常有限, 因此反应物弱吸附时的阴极峰电流仅有略微增加. 由于表面控制的法拉第吸脱附峰电流  $i_{\text{ads}}$  与  $\nu$  呈线性关系, 扩散控制的溶液物种氧化还原峰电流  $i_{\text{diff}}$  与  $\nu^{1/2}$  呈线性关系. 因此可通过阳极峰电流与扫速的关系判断脱附电流在总阳极电流中的贡献. 当扫速  $\nu < 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  时,  $i_{\text{pa}}$  与  $\nu^{1/2}$  呈良好的线性关系 (图 3B), 这说明低扫速时阳极峰电流以扩散电流为主导. 当扫速  $\nu > 10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  时,  $i_{\text{pa}}$  与  $\nu$  呈良好的线性关系 (图 3C), 这说明高扫速时阳极峰电流以脱附电流为主导. 而当  $1 < \nu < 10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 扩散电流和脱附电流均占较大贡献. 因此弱吸附基本可认为阳极峰电流与阴极峰电流之差 ( $\Delta i_p$ ) 即为脱附电流. 图 3D 的拟合结果表明  $\Delta i_p$  与  $\nu$  之间良好的线性关系, 证明了上述推论成立.

Patrick R. Unwin 等研究了 FcTMA<sup>+</sup> 在 HOPG 表面的弱吸附行为<sup>[23]</sup>. 阳阴极峰电流之差即为 FcTMA<sup>+</sup> 脱附电流, 其满足如下关系:

$$i_{\text{ads}} = \Delta i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma_{\text{ini}}}{4RT} \nu \tag{13}$$

其中  $\Gamma_{\text{ini}}$  为初始吸附量.  $i_{\text{ads}}$  与  $\nu$  之间的线性关系与模拟结果一致, 证明了模拟结果的正确性.

### 2.2 峰电流与饱和吸附量的关系

吸脱附电流与吸附质在材料表面的吸附活性位点数目有关. 电极表面吸附活性位点越多, 饱和吸附量越大. 因此可通过测量吸附质的饱和吸附量评估吸附活性位点数目. 图 4A 所示的是反应物弱吸附时不同  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  下的循环伏安图 ( $K_{\text{Re, ads}}$  和  $C_{\text{Re}}^*$  保持不变). 随着  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  的增大, 阳极峰电流显著增大, 而阴极峰电流仅有略微增加.  $C_{\text{Re}}^*$  不变时, 电极表面初始吸附量随着  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  的增大而增大. 因此阳极扩散峰电流保持不变, 而脱附峰电流随着  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  的增大而增大, 并导致总阳极峰电流的增加. 虽然  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  的增加会导致电势回扫时电极表面 Ox 浓度的增加, 但 Re 弱吸附时氧化脱附产生的 Ox 仍十分有限. 因此  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  的增加仅导致还原峰电流的略微增加. 将

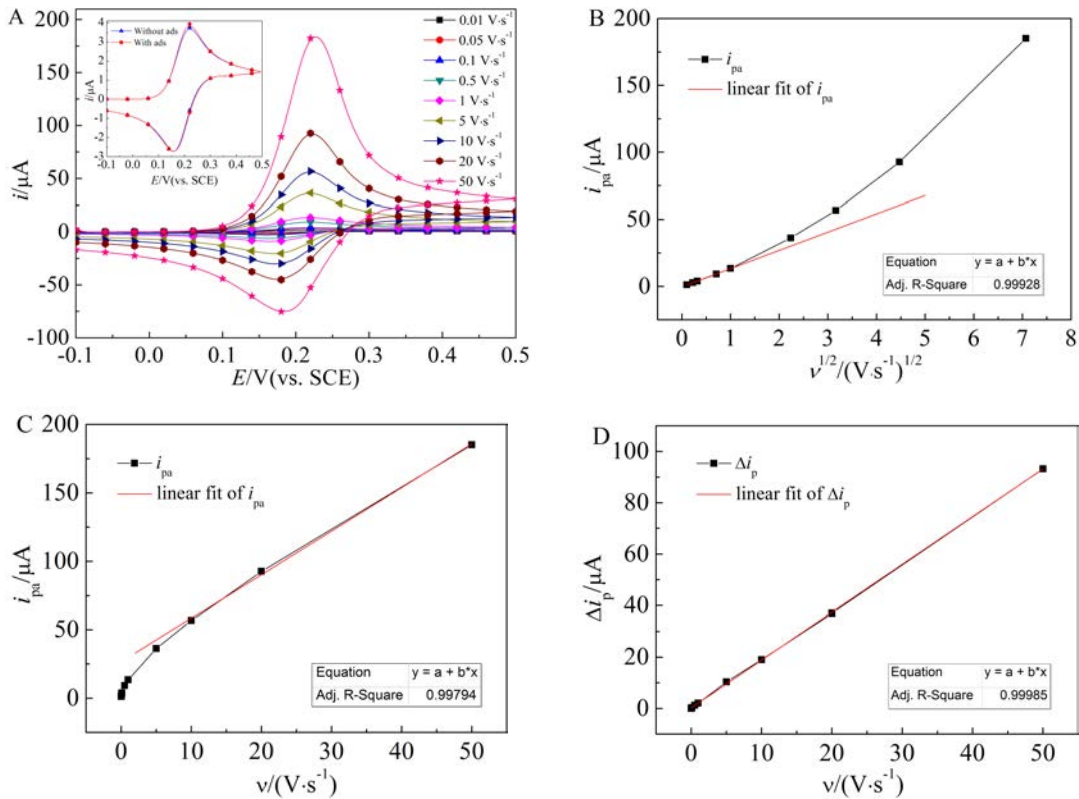


图 3 (A) 反应物弱吸附时的循环伏安图;(B)  $i_{pa}$  与  $v^{1/2}$  的关系;(C)  $i_{pa}$  与  $v$  的关系;(D)  $\Delta i_p$  与  $v$  的关系.  $K_{Re,ads} = 0.219 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ,  $\Gamma_{Re}^0 = 6.64 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 内插图为  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  下有无吸附时的循环伏安图.

Fig. 3 (A) Cyclic voltammograms when reactant is of weak adsorption; (B)  $i_{pa}$  as a function of  $v^{1/2}$ ; (C)  $i_{pa}$  as a function of  $v$ ; (D)  $\Delta i_p$  as a function of  $v$ .  $K_{Re,ads} = 0.219 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ ,  $\Gamma_{Re}^0 = 6.64 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Inset in (A) is the cyclic voltammograms with & without adsorption when  $v = 0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$\Gamma_{Re}^0$  对  $\Delta i_p$  作图表明,  $\Gamma_{Re}^0$  与  $\Delta i_p$  之间呈良好的线性关系(图 4B). 将公式(13)进一步推导得:

$$i_{ads} = \Delta i_p = \frac{n F^2 \Gamma_{ini}^0}{4RT} v = \frac{n F^2}{4RT} \frac{K_{Re,ads} C_{Re}^*}{1 + K_{Re,ads} C_{Re}^*} \Gamma_{Re}^0 v \quad (14)$$

公式(14)表明: 当  $K_{Re,ads}$ 、 $C_{Re}^*$  和  $v$  为定值时,  $\Delta i_p$  与  $\Gamma_{Re}^0$  呈线性关系, 与上述模拟结果一致. 因此可通过测量  $\Delta i_p$  实现  $\Gamma_{Re}^0$  的定量表征. 作者近期对巯基丙酸与二茂铁甲醇之间氢键弱吸附作用的循环伏安研究也证明了上述定量方法的成立<sup>[26,29]</sup>.

### 2.3 吸附平衡常数对循环伏安图的影响

吸脱附平衡常数与吸附质在材料表面的吸脱附自由能有关. 图 5A 为不同  $K_{Re,ads}$  时的循环伏安图以及覆盖度随电极电势的变化. 当  $K_{Re,ads} = 200 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$  时, 扩散峰与吸脱附峰开始分离. 这说明  $K_{Re,ads}$  的增加导致吸附过程由弱吸附向强吸附过渡. 由不同  $K_{Re,ads}$  时覆盖度随电极电势的变化

可知: 随着吸附过程由弱吸附向强吸附过渡, 发生法拉第脱附的电位开始正移, 并逐渐滞后于溶液物种的氧化电位. 当  $K_{Re,ads}$  增加到  $2000 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$  时, 吸附质在电极表面完全变为强吸附. 由于  $Re$  的强吸附自由能使  $Re_{ads}$  比  $Re_{sol}$  更难氧化,  $Ox_{sol}$  也更容易还原为  $Re_{ads}$ , 所以  $Re_{ads}$  的法拉第脱附电位严重滞后于  $Re_{sol}$  的起始氧化电位, 并导致出现与扩散峰分离的吸脱附“后波”特征. 随着  $K_{Re,ads}$  的继续增加, 吸脱附峰位置继续正移. 值得注意的是, 此时扩散控制的还原峰电流小于无吸附时的还原峰电流, 这是由于本体溶液中的部分  $Ox$  优先还原为  $Re_{ads}$  导致的.

需要指出的是, 上述结果没有考虑电极电势对  $K_{Re,ads}$  的影响. 当强吸附导致吸附质之间的相互作用不可忽略时(特别是吸附质带电时), 电势依赖的  $K_{Re,ads}$  是需要考虑的. 图 5B 所示的是反应物强吸附时不同  $\sigma$  时的循环伏安图.  $\sigma$  为吸附平衡常数对电极电势的依赖程度.  $\sigma = 0$  即为与电极电势无关

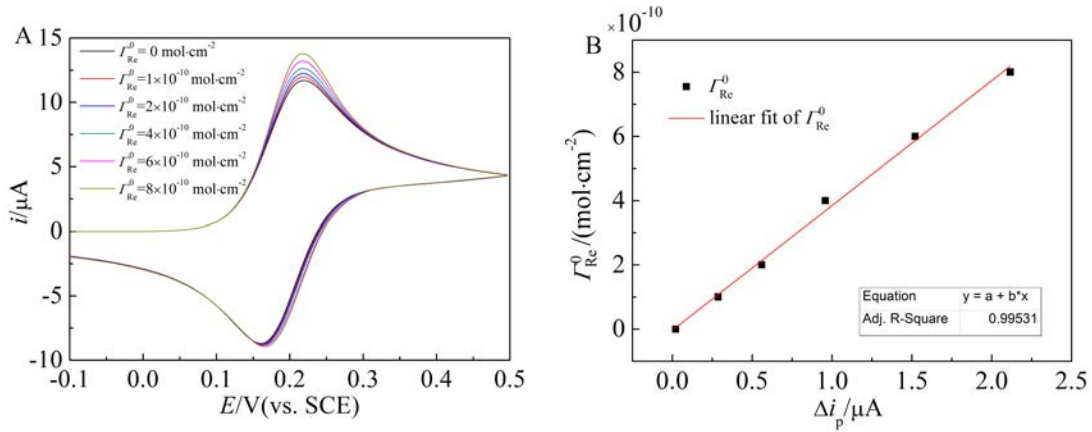


图 4 (A) 反应物弱吸附时不同  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  的循环伏安图; (B)  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  与  $\Delta i_p$  的关系.  $K_{\text{Re, ads}} = 0.219 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ,  $\nu = 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Fig. 4 (A) Cyclic voltammograms when reactant is of weak adsorption with different  $\Gamma_{\text{Re}}^0$ ; (B)  $\Gamma_{\text{Re}}^0$  as a function of  $\Delta i_p$ .  $K_{\text{Re, ads}} = 0.219 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ,  $\nu = 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

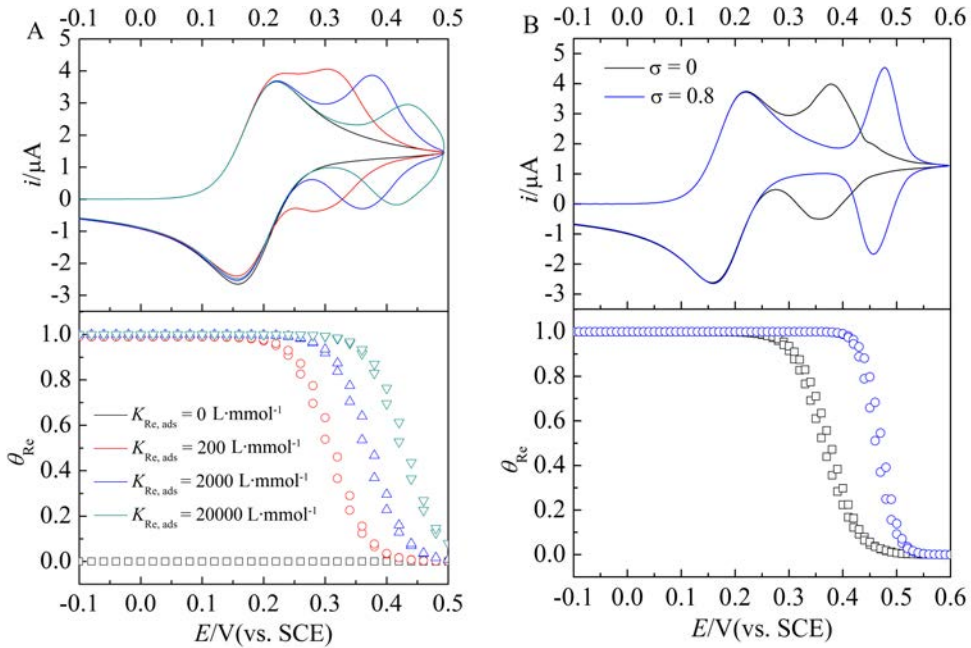


图 5 (A) 不同  $K_{\text{Re, ads}}$  时的循环伏安图以及覆盖度随电势的变化. (B) 电势依赖的  $K_{\text{Re, ads}}$  时的循环伏安图以及覆盖度随电势的变化.  $\Gamma_{\text{Re}}^0 = 6.64 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $K_{\text{Re, ads}} = 2000 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ .

Fig. 5 Cyclic voltammograms and corresponding  $\theta_{\text{Re}}$  under different  $K_{\text{Re, ads}}$  (A), and potential-dependent  $K_{\text{Re, ads}}$  and  $\theta_{\text{Re}}$  (B).  $\Gamma_{\text{Re}}^0 = 6.64 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $\nu = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $K_{\text{Re, ads}} = 2000 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ .

的  $K_{\text{Re, ads}}$ . 当考虑电势依赖的  $K_{\text{Re, ads}}$  时 ( $\sigma = 0.8$ ), 相比于  $\sigma = 0$  时的循环伏安图, 其吸脱附峰发生正移, 同时吸脱附峰宽减小, 峰电流增大.  $\sigma$  决定了  $K_{\text{Re, ads}}$  对电势变化的敏感程度, 同时也影响着  $K_{\text{Re, ads}}$  的大小.  $\sigma$  的引入使  $K_{\text{Re, ads}}$  在很窄的电势范围内迅速发生变化, 导致吸脱附发生在很窄的电势范围内, 从而导致吸脱附峰更加尖锐.

### 3 结 论

本文通过 COMSOL 有限元方法对法拉第吸脱附偶联过程的循环伏安行为进行数值分析. 结果表明, 当反应物或产物弱吸附时, 可通过阴、阳极峰电流之差实现饱和和吸附量的定量表征. 随着吸附平衡常数的增大, 峰电流由扩散峰与吸脱附峰相互重叠的弱吸附特征过渡到相互分离的强吸附特

征. 该吸脱附特征峰的形状和位置与电势依赖的吸脱附平衡常数有关. 吸附平衡常数及其电势依赖程度越大, 吸脱附峰偏离扩散峰越远, 吸脱附峰越尖锐. 该模型为法拉第吸脱附偶联过程的循环伏安研究提供了一种定量研究方法, 能够帮助研究者从复杂的吸脱附伏安行为中定量获得饱和吸附量和吸附平衡常数等信息. 进一步结合谱学电化学技术, 有助于定性和定量揭示涉及吸脱附的复杂电极过程.

### 参考文献(References):

- [1] Coleman E J, Co A C. The complex inhibiting role of surface oxide in the oxygen reduction reaction[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(12): 7299-7311.
- [2] Adzic R R, Tripkovic A V, O'Grady W E. Structural effects in electrocatalysis[J]. Nature, 1982, 296(5853): 137-138.
- [3] Wang W, Zhang J, Wang F F, et al. Mobility and reactivity of oxygen adspecies on platinum surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(29): 9057-9060.
- [4] Zhou X S, Dong Z R, Zhang H M, et al. Self-assembly of a Rh(I) complex on Au(111) surfaces and its electrocatalytic activity toward the hydrogen evolution reaction[J]. Langmuir, 2007, 23(12): 6819-6826.
- [5] Li K, Peng B S, Peng T Y. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion to solar fuels[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(11): 7485-7527.
- [6] Sun S G(孙世刚), Chen S L(陈胜利). Electrocatalysis[M]. Chemical Industry Press Co., Ltd. (化学工业出版社), 2016.
- [7] Yang J H, Cooper J K, Toma F M, et al. A multifunctional biphasic water splitting catalyst tailored for integration with high-performance semiconductor photoanodes [J]. Nature Materials, 2016, 16(3): 335-341.
- [8] Merki D, Vrabel H, Rovelli L, et al. Fe, Co, and Ni ions promote the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide films for hydrogen evolution[J]. Chemical Science, 2012, 3(8): 2515-2525.
- [9] Yin Y, Han J C, Zhang Y M, et al. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(25): 7965-7972.
- [10] Li G Q, Zhang D, Qiao Q, et al. All the catalytic active sites of MoS<sub>2</sub> for hydrogen evolution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(51): 16632-16638.
- [11] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications(2nd Ed.)[M]. New York, Wiley, 2001.
- [12] Jiang Y F, Jiang B, Yang L K, et al. Determination of adsorbed species of hypophosphite electrooxidation on Ni electrode by *in situ* infrared with shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 48: 5-9.
- [13] Li C Y, Chen S Y, Zheng Y L, et al. In-situ electrochemical shell-isolated Ag nanoparticles-enhanced Raman spectroscopy study of adenine adsorption on smooth Ag electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2016, 199: 388-393.
- [14] Li J F, Zhang Y J, Rudnev A V, et al. Electrochemical shell-isolated nanoparticle-enhanced raman spectroscopy: correlating structural information and adsorption processes of pyridine at the Au(*hkl*) single crystal/solution interface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(6): 2400-2408.
- [15] Chen C H, Meadows K E, Cuharuc A, et al. High resolution mapping of oxygen reduction reaction kinetics at polycrystalline platinum electrodes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(34): 18545-18552.
- [16] Zuliani C, Walsh D A, Keyes T E, et al. Formation and growth of oxide layers at platinum and gold nano- and microelectrodes[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(17): 7135-7140.
- [17] Su Y Z, Yan J W, Li M G, et al. Adsorption of solvent cations on Au(111) and Au(100) in alkylimidazolium-based ionic liquids-worm-like versus micelle-like structures [J]. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 2012, 226(9/10): 979-994.
- [18] Tang Y G, Yan J W, Zhu F, et al. Comparative electrochemical scanning tunneling microscopy study of non-ionic fluorosurfactant zonyl FSN self-assembled monolayers on Au(111) and Au(100): a potential-induced structural transition[J]. Langmuir, 2011, 27(3): 943-947.
- [19] Rodríguez-López J, Alpuche-Avilés M A, Bard A J. Interrogation of surfaces for the quantification of adsorbed species on electrodes: Oxygen on gold and platinum in neutral media[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(50): 16985-16995.
- [20] Liang Z X, Ahn H S, Bard A J. A study of the mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel by surface interrogation scanning electrochemical microscopy [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(13): 4854-4858.
- [21] Ahn H S, Bard A J. Assessment of the stability and operability of cobalt phosphide electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(16): 8574-8579.
- [22] Wopschall R H, Shain I. Effects of adsorption of elec-



- troactive species in stationary electrode polarography[J]. Analytical Chemistry, 1967, 39(13): 1514-1527.
- [23] Cuharuc A S, Zhang G, Unwin P R. Electrochemistry of ferrocene derivatives on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): quantification and impacts of surface adsorption[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(6): 4966-4977.
- [24] Zhang J, Jia J C, Han L H, et al. Kinetic investigation on the confined etching system of n-type gallium arsenide by scanning electrochemical microscopy[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(32): 18604-18611.
- [25] Güell A G, Ebejer N, Snowden M E, et al. Structural correlations in heterogeneous electron transfer at monolayer and multilayer graphene electrodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(17): 7258-7261.
- [26] Zheng Q, Huang X M, Liu Y, et al. Electrochemical quantification of intermolecular hydrogen bonding between ferrocenemethanol and 3-mercaptopropanoic acid on gold[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(40): 22123-22129.
- [27] Kobayashi K, Fujisaki F, Yoshimine T, et al. An analysis of the voltammetric adsorption waves of methyl viologen [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1986, 59(12): 3715-3722.
- [28] He P X, Crooks R M, Faulkner L R. Adsorption and electrode reactions of disulfonated anthraquinones at mercury electrodes[J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(3): 1135-1141.
- [29] Zheng Q, Zhang J, Yang Y F, et al. Regulating the intermolecular hydrogen bonding: The reversible assembly and disassembly in the diffusion layer[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(2): H97-H103.

## Cyclic Voltammetry Coupled with Faradic Adsorption/Desorption Processes: A Finite Element Simulation

GUO Jia-yao<sup>1</sup>, CHEN Duan<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1\*</sup>, ZHAN Dong-ping<sup>2</sup>

(1. Chemistry and Chemical Engineering Innovation and Entrepreneurship Education Center of Hunan Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, 411201, Hunan, China; 2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Heterogeneous electron transfer (HET) coupled with Faradic adsorption/desorption is the fundamental processes involved in hydrogen evolution reaction, oxygen reduction reaction, carbon dioxide reduction reaction, and methanol oxidation reaction. However, the electrochemical behaviors of HET coupled with Faradic adsorption/desorption are complicated, and difficult to get the interface reaction kinetics quantitatively. In this paper, finite element method was adopted to simulate the cyclic voltammetric behaviors of HET coupled with Faradic adsorption/desorption processes by using the Fick's second law and Langmuir isotherm. The cyclic voltammograms when reactant or product adsorbed weakly or strongly were simulated, and they agreed well with the classical results. In addition, taking the reactant adsorption for example, the effects of scanning rate, saturated adsorption and adsorption equilibrium constant on cyclic voltammograms were investigated. The simulation demonstrates that weak adsorption can be magnified with the increasing scanning rate, and the peak current changes gradually from being proportional to the square root of scanning rate to being proportional to the scanning rate. The difference between anodic and cathodic peak currents is linearly related to saturated adsorption. Therefore, the quantitative characterization of saturated adsorption is realized by correlating the difference between anodic and cathodic peak currents to the saturated adsorption. With the increasing adsorption equilibrium constant, the weak adsorption transfers to strong adsorption, and the adsorption/desorption peaks separate from diffusion peaks to form prepeaks or postpeaks. The potential-dependent adsorption equilibrium constant was also simulated, which demonstrates that it can further change the shape and position of adsorption/desorption peaks. The quantitative method based on this model can help researchers to obtain saturated adsorption and adsorption equilibrium constant quantitatively from the cyclic voltammograms coupled with Faradic adsorption/desorption processes. The simulation can also help researchers to understand the different cyclic voltammetric behaviors between surface processes and diffusion processes, and would be constructive for the study of electrocatalysis involving adsorption/desorption processes.

**Key words:** adsorption/desorption; heterogeneous electron transfer; electrode process; cyclic voltammetry; finite element simulation