

2016-04-28

Mini-Review: Possible Applications of Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) in Characterizations of Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction

Xing-xing CHEN

*School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051,
Liaoning, China,; xingchenstar79@163.com*

Recommended Citation

Xing-xing CHEN. Mini-Review: Possible Applications of Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) in Characterizations of Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(2): 113-122.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151146

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss2/3>

This Review 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.151146

Artical ID:1006-3471(2016)02-0113-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(2): 113-122

Http://electrochem.xmu.edu.cn

扫描电化学显微镜在 电催化氧反应研究中的应用

陈星星*

(辽宁科技大学化工学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 本综述首先简单介绍了扫描电化学显微镜的基本概况, 尤其是不同的工作模式. 其次, 有针对性地介绍了 SECM 的不同工作模式在氧还原和水解析氧反应相关研究中的应用. 最后, 对扫描电化学显微镜未来在新能源转换存储系统研究领域的应用进行了展望.

关键词: 扫描电化学显微镜; 氧还原; 水解析氧; 燃料电池; 金属空气电池; 水解

中图分类号: O657.1; O646

文献标识码: A

氧还原反应和水解析氧反应是许多新型绿色能源转换存储系统, 如燃料电池(质子交换膜燃料电池、直接甲醇燃料电池和碱性燃料电池等)、一体式可再生燃料电池、金属空气电池(锌空气电池、铝空气电池、锂空气电池等)和水解系统中重要的电化学反应. 由于氧气极化电极的引入, 氧还原反应也是近些年工业氯气大规模生产中的重要反应^[1].

提高氧反应的催化活性以及降低催化剂的成本是电催化研究人员关注的重点之一^[2-3]. 然而, 由于各类氧反应催化材料的快速发展, 分析比较各类含有不同组分和含量的不同样品的催化性能需要一个便捷高效的分析筛选方法. 另一方面, 循环伏安法、线性扫描法或计时电流法与旋转环盘电极连用是基础分析电催化动力学、活性和稳定性的有效方法^[4], 但这些手段都是检测样品作为一个整体的催化性能. 从微观角度理解和探究催化材料的微区电催化性能并明确其与材料物理形貌结构之间的构效关系对进一步构筑高性能氧反应电极催化材料尤为关键^[5-6]. 高分辨率的扫描探针技术中的扫描电化学显微镜(Scanning Electrochemical Microscopy, SECM)可以实现这两个目的.

本综述将主要针对作者及过去十年作者所在的德国波鸿鲁尔大学 Schuhmann 教授研究组利用

SECM 开展的各类氧反应(即氧还原和水解析氧反应)电催化材料的研究工作进行系统的回顾, 力求使读者对于 SECM 在电催化氧反应研究中的应用有一个更广泛的了解.

1 扫描电化学显微镜简介

扫描电化学显微镜是上世纪八十年代末美国著名化学家 Bard 和其合作者研究发展而来^[7], 与扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy)^[8]、近场扫描光学显微镜(Near-Field Scanning Optical Microscopy)^[9]和原子力显微镜(Atomic Force Microscopy)^[10]同属于扫描探针技术家族的一员, 1999 年开始在美国商业化. 由于超微电极(Ultramicroelectrode, UME)作为扫描探针的引入, 它可以极近地接近样品表面, 不仅可以用于检测样品局部微区的二维物理形貌, 而且可以研究样品与电解液界面之间发生的电化学反应, 表征样品表面的电催化性能. UME 的引入在电分析化学领域有着重要的意义, 由于 UME 微小的尺寸(直径大小为几个至几十个微米)具有极低的电压欧姆降, 可以快速达到法拉第过程的电流平衡、提高法拉第电流与电容电流的比率以及电流信号与噪音比. 制备它的电极材料可以是金属铂、金或碳纤维, 电极头的形状可以是环型(Ring-Shaped)、半圆型(Hemispherical)、针型(Needle-Shaped), 而应用最广泛的

通常为平面盘型(Disk-Shaped)^[11]. 随着时间的推移,SECM 也开始使用直径只有几十个纳米的纳米电极作为扫描探针^[12].

根据不同研究的需要,SECM 有不同的工作模式,主要包括直接模式(Direct Mode)、反馈模式(Feedback Mode)、产生-收集模式(Generation-Collection Mode)和氧化还原竞争模式(Redox Competition Mode)等(图 1).

1)直接模式通常用于样品表面的改性,例如样品表面局部的金属电沉积或腐蚀等.在该工作模式中,样品通常作为工作电极,而扫描探针作为对电极,溶液中的金属盐在一定的样品极化电压条件下可以发生还原反应电沉积在离扫描探针头非常接近的样品局域表面(图 1A).或者金属样品在一定极化电压条件下发生氧化反应,在接近探针的局部区域被改性刻蚀(图 1B).

2)反馈模式通常用于反应物可以进行可逆氧化还原的过程,如电子转移动力学和催化性能研究.在反馈区域,溶液中原有的介质 A 在探针表面发生氧化或还原反应生成介质 B,当样品为导电性较好的材料时,随着探针极近地接近样品表面,介质 B 会在样品本身的开路电压或一个给定电压作用下重新在样品表面发生还原或氧化反应生成介质 A,介质 A 很快扩散到扫描探针并再次被氧化或还原生成介质 B,使得扫描探针测得的电化学信号增加,称为正反馈模式(图 1C).若样品导电性很差,样品的开路电压不足以使扫描探针上生成的介质 B 重新还原或氧化生成介质 A,与此同时,由于探针极近地接近样品表面,使介质 A 扩散到探针表面的速率受到极大限制,最终扫描探针测得的电化学信号减少,称为负反馈模式(图 1D).由于电化学信号对介于扫描探针和样品之间距离的敏感性,这种工作模式也经常用于 SECM 扫描之前测定渐近曲线用以寻找样品表面,以及样品的二维表面物理形貌的表征.

3)产生-收集模式经常可以被用于电化学反应动力学、样品微区活性及反应起始电压的研究.与反馈模式的不同之处在于其不受制于溶液中原有介质浓度的影响,可以根据研究需要在探针或样品局域产生反应所需的介质,用以进一步探究催化样品的性能.在工作过程中,反应物 A 会在扫描探针或者样品表面发生电化学反应生成产物 B,而产生的产物 B 会扩散到样品表面或扫描探针,被

其收集并在一定电压条件下再次发生电化学反应生成产物 C.通过对于产物 C 的检测可以了解反应物 A 生成产物 B 的电化学过程.前者称为探针产生-样品收集模式(Tip Generation-Sample Collection Mode,图 1E),而后者被称作样品产生-探针收集模式(Sample Generation-Tip Collection Mode,图 1F).相比于后种工作模式,前者对于信号的测量更为敏感,这是由于产物 B 在微探针表面生成,有着更小的背景电流.如果利用后种工作模式,产物 B 在相对巨大的整个样品表面产生,由于大背景电流的影响,扫描微探针很难通过收集其周边样品位域产生的产物 B 而真正区分样品局域的不同电催化活性.另一方面,由于产物 B 在大面积的样品上的大量生成,造成溶液中的产物 B 的浓度随着时间的流逝而大幅度增加,使得扫描微探针的背景电流也不断变化增加.

4)氧化还原竞争模式是扫描探针和样品表面会竞争性的对介于二者之间的同一反应物发生电催化反应(图 1G),根据扫描探针测得的电化学信息可以了解对方样品对于反应物的电催化性能(具体信息见后).由于不同工作模式的多元化发展,SECM 在电子转移动力学^[13-15]、生物工程^[16-18]、防腐领域^[19-21]、多相催化和光催化^[22-24]以及液/液和液/气界面^[25-28]研究领域都找到了自己的应用.

2 扫描电化学显微镜在氧化还原反应研究中的应用

氧化还原竞争模式是 2006 年 Schuhmann 课题组为研究各类金属催化剂的氧化还原活性和起始电压而发展的^[29],其最初发展目的是最大程度地降低由于样品的大背景电流对扫描结果敏感性带来的影响.其工作原理是给扫描探针一个脉冲电压,使反应物的产生和生成物的收集都发生在扫描探针上(图 2A).脉冲电压主要包括:1)在基础电压条件下,任何电解液中的背景过氧化氢可以发生氧化生成水;2)之后给扫描探针一个可以水解的极化电压,在这个电压下水可以电解在扫描探针和样品之间的局部区域生成氧气,目的是为了增加溶解氧的浓度,防止溶液中的溶解氧很快在样品的高极化电压条件下被还原用尽,致使由于氧浓度的限制无法正确比较各类不同催化剂的氧化还原催化性能;3)最后给探针一个可以发生氧还原的极化电压,而在这个步骤,扫描探针和样品可能产生竞争,对溶解氧同时进行催化还原反应.当样品的极化

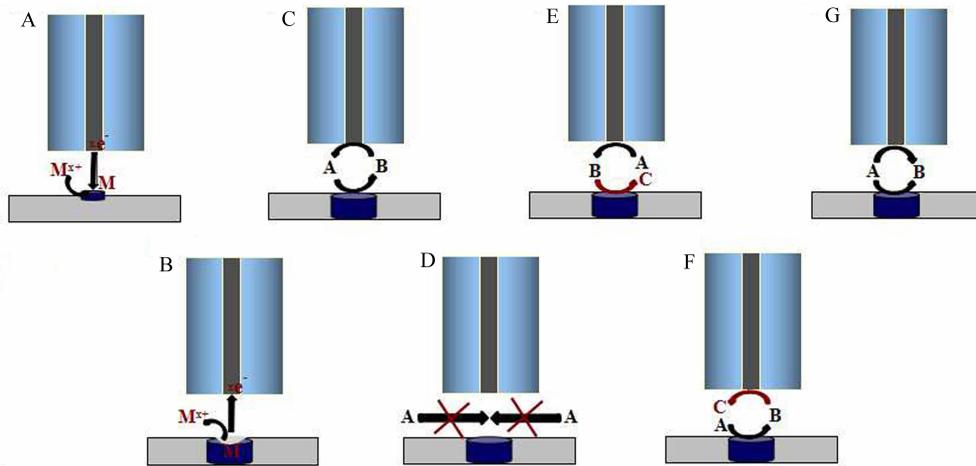


图 1 SECM 的不同工作模式

A. 直接模式-用于金属沉积;B. 直接模式-用于样品改性刻蚀;C. 正反馈模式;D. 负反馈模式;E. 探针产生-样品收集模式;F. 样品产生-探针收集模式;G. 氧化还原竞争模式

Fig. 1 Different working modes of scanning electrochemical microscopy (SECM)

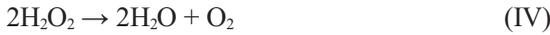
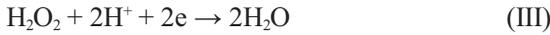
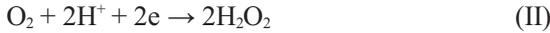
A. Direct mode - for metal deposition; B. Direct mode - for surface modification; C. Positive feedback mode; D. Negative feedback mode; E. Tip generation-sample collection mode; F. Sample generation-tip collection mode; G. Redox competition mode

电压较小的时候,样品对氧还原不显示催化活性,因此原来溶解在电解液中的溶解氧和前一步探针脉冲条件下水解生成的氧气就只在探针表面发生还原反应,而当样品的极化电压负增长的时候,样品开始对氧还原反应显示出催化活性,因此,在氧浓度一定的条件下,一部分氧被样品催化还原,而更少量的氧在扫描探针表面发生还原反应.根据扫描探针检测的氧还原电流,可以评估样品氧还原催化性能的好坏.探针测得的氧还原电流越低,说明样品的氧还原能力越强.尽管施加在扫描探针上的脉冲电压可以局域水解析氧,但在随后给定的脉冲电压下,溶解氧在被样品和探针消耗还原的同时,也很容易快速地向外扩散,氧气也会在很短的时间内消失殆尽.因此,在什么时刻确定最优电流的选取以确保最优图像的生成就极为重要.基于这个考虑,该工作模式区别于其它工作模式的另外一个特点即为不只是在脉冲电压的最后时刻检测电流,而是在整个氧还原的最后脉冲电压过程中不同时段即时检测 100 个电流值(比如 0.3 s 的脉冲电压过程中,均匀检测 100 个电流值,即为每 0.003 s 检测一个电流).检测软件的提高,使得 SECM 可以更敏感的比较不同时段测得的样品氧还原性能,区分不同催化材料或同一催化材料

的不同区域在催化氧还原过程中的细微不同.该工作模式最初应用在检测通过脉冲电化学沉积法制备的贵金属铂和金的催化剂的氧还原性能研究中.

燃料电池中的氧还原反应可以经过 4 个电子的转移生成水(I)或是 2 个电子的转移生成过氧化氢(II),而形成的过氧化氢可能继续发生 2 个电子的还原生成水(III)或者化学分解生成水和氧气(IV),甚至是单纯吸附于样品表面.这直接影响了氧还原过程的电子转移数以及燃料电池的整体操作效率.因此,催化剂的选择性是表征氧还原催化材料性能的一个重要指标.为此,Eckhard 等进一步提高了氧化还原竞争工作模式,在扫描探针原有的用于检测氧还原电催化性能的脉冲后又添加了一个脉冲电压(图 2B).前两步的脉冲与检测氧还原性能之前的电压一致,目的是为了保持相同的电解质溶解氧背景,之后跟随的为可以氧化过氧化氢的电压.在这一步骤,如果样品在催化氧还原的过程中生成了过氧化氢,将会很快地扩散到扫描探针并被探针收集发生再次氧化反应.实际上这个步骤的工作模式为传统的样品产生-探针收集模式.通过合理地把氧化还原竞争模式和产生-收集模式相结合,有效地探究了各类催化材料在电催

化氧还原过程中的选择性^[30].



作者利用电泳法在传统的 SECM 扫描用玻璃炭载体上施加正电压, 通过引入含有电负性的碳纳米管进一步提高了催化剂载体的比表面积, 之后再利用 SECM 的步进系统固定水珠电解池 (Droplet-Cell), 在碳纳米管改性的玻璃炭上利用电化学法沉积了各类金属 (铂、金、铈、钇) 及其共沉积金属催化剂, 利用氧化还原竞争和产生-收集二者相结合的工作模式研究了各类催化材料在中性溶液中的氧化还原反应的起始电压、催化性能和选择性. 同时在金属沉积的过程中记录了库仑电荷转移量, 通过计算知道金属的沉积量, 之后半定量地比较了催化剂在不同负载量的情况下的不同的氧化还原性能, 结果显示催化剂的负载量对于催

化活性有着重要的影响^[31].

图 3 代表性地展示了 SECM 的氧化还原竞争模式和样品产生-探针收集模式共用以探究不同贵金属催化剂对于氧还原反应的活性和选择性的检测^[31]. 在不考虑负载量的情况下, 贵金属金相比于其它贵金属催化剂显示了更好的氧还原电催化活性, 但选择性相对较差, 更易在氧还原过程中发生 2 个电子的转移生成过氧化氢. Okunola 等利用脉冲法在玻璃炭载体上电沉积了各类金属卟啉 (锰、铁、钴卟啉) 并利用氧化还原竞争和产生-收集双工作模式对其在中性溶液中的氧还原的催化性能和选择性作了比较, 结果显示锰卟啉有着更好的氧化还原性能^[32]. Guadagnini 等把氧化还原竞争工作模式应用到了普鲁士蓝的催化还原过氧化氢的检测中^[33]. Nagaiah 等利用循环伏安法在玻璃炭载体上电化学沉积了铂、银及在不同金属盐溶液浓度条件下电沉积了铂和银共沉积金属, 通过利用氧化还原竞争的工作模式研究了其对于氧还原

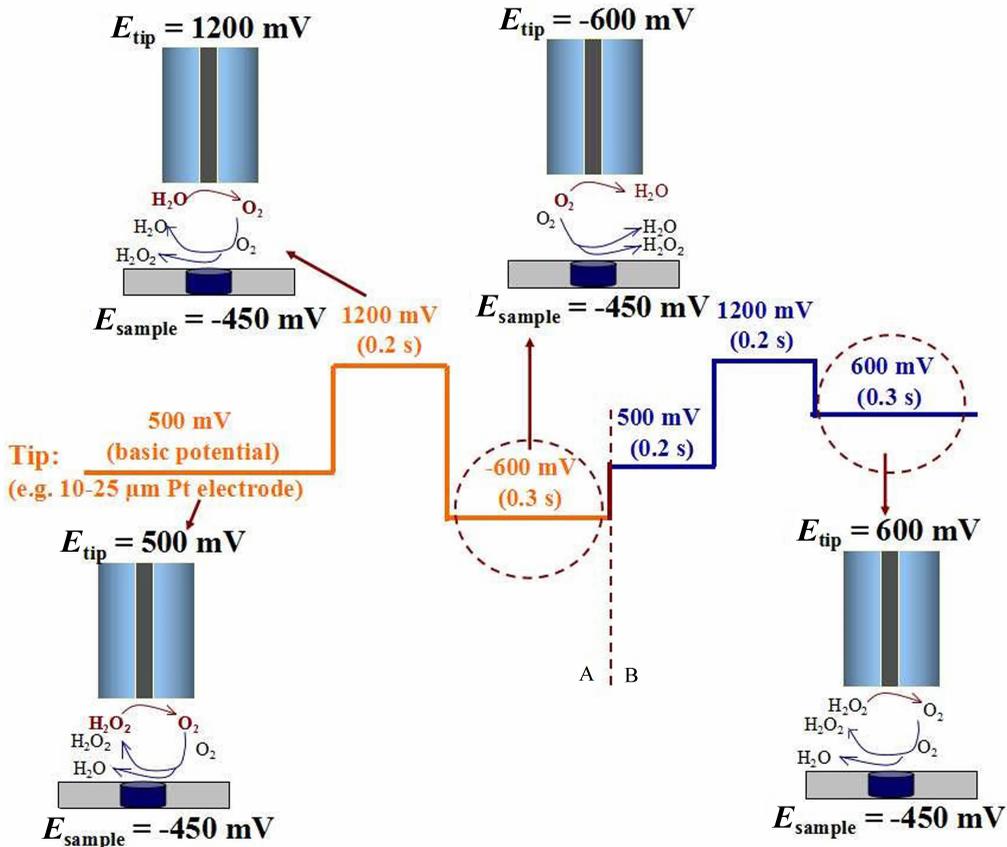


图 2 用于氧化还原反应的活性(A)和选择性(B)检测的 SECM 氧化还原竞争模式 (图中电压为中性溶液中施加值)

Fig. 2 Redox competition mode of SECM, which is used for characterizing the activity (A) and selectivity (B) of the oxygen reduction reaction (potentials applied in the schematic drawing are the examples in mild buffer solution)

的电催化性能,并与旋转圆盘电极的检测结果进行了比较,发现以铂和银金属离子溶液摩尔浓度为 2:1 条件下共沉积的金属催化剂有着最优的氧还原催化活性^[34]。之后,又利用常电压法在石墨电极上共沉积了钯和铂以及钯和金,探究了不同摩尔比溶液组成的共沉积金属在中性溶液中的氧还原电催化活性及生成过氧化氢的选择性,结论指出含钯盐的溶液摩尔比浓度越高,越有利于氧还原在之后的共沉积金属上发生 4 电子的转移过程。由于部分共沉积金属催化剂的优良的氧还原选择性,可以被用作检测过氧化氢的生物传感器,敏感性可达 $102 \text{ nA} \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$ ^[35]。Maljusch 等随后利用氧化还原竞争工作模式研究了单质金属铂在盐酸溶液下的氧还原性能,通过研究发现金属铂并没有显示任何氧还原的性能,这是由于氯离子的存在使得金属铂在扫描探针脉冲电压的施加过程中被刻蚀发生氧化反应,溶解在电解质里。为进一步提高性能,利用脉冲法电化学共沉积了铂和银金属,探针在一定脉冲电压下,可使银发生氧化在共沉积金属表面形成一层氯化银沉淀,虽然反复的脉冲电压可以使得氯化银再次部分被氧化,但是不溶银盐的反复沉积存在大大提高了共沉积金属在盐酸溶液中的氧还原性能^[36]。Kulp 等首先利用化学还原法制备了贵金属金与商业炭黑(Vulcan XC72)共混的催化剂,之后直接滴涂在干净的玻璃炭表面,再利用水珠电解池脉冲法电化学沉积贵金属铂,对样品局部区域进行了改性,制备了铂壳-金核(Core-Shell)催化剂,之后利用氧化还原竞争,工作模式一次性地探究了金/炭黑、铂壳-金核/炭黑和金属铂在中性条件下对于氧还原的催化活性,结果显示铂壳-金核/炭黑有着最优的氧还原催化性能^[37]。

Schwamborn 等利用 SECM 的直接工作模式,在玻璃炭表面电化学沉积了铁金属颗粒,通过化学气相沉积法在玻璃炭表面局域直接催化生长出碳纳米管,改性了玻璃炭微区的表面性能。之后利用水珠电解池电沉积金属铂进一步局域改性了碳纳米管/玻璃炭,通过氧化还原竞争工作模式研究显示在中性溶液中铂/纳米管比碳纳米管有更好的电催化氧还原的活性^[38]。Kundu 等在碳布上利用化学气相沉积法首先在较高温度下催化生长碳微米管,之后在较低温度下二次催化生长碳纳米管,最后利用电化学沉积方法电镀沉积了铂金属纳米颗

粒。利用氧化还原竞争工作模式考察了铂/碳布与铂/碳纳米管/碳微米管/碳布在中性条件下的氧还原反应的不同催化性能,明确指出了经过两次改性催化生长碳纳米管和微米管的碳布可以更均匀的分散金属催化剂颗粒,并在同样电沉积参数的条件下负载更多的金属催化剂颗粒,因此有着更优越的氧还原催化性能^[39]。Dobrzniecka 等利用氧化还原竞争的工作模式研究了诸如多壁碳纳米管、钴原卟啉以及钴原卟啉与多壁碳纳米管复合的催化材料在中性条件下的氧还原电催化性能,同时与样品产生-探针收集工作模式共用研究了这些样品氧还原过程中过氧化氢的生成情况,结果表明,过氧化氢为多壁碳纳米管催化氧还原过程中的终极产物,而钴原卟啉的存在有助于过氧化氢进一步化学分解为氧气和水^[40]。

Maljusch 等把扫描开尔文探针技术(Scanning Kelvin Probe, SKP)与 SECM 集成联用,其优点在于一方面可以在任意大气条件下等距离检测样品的局域接触电位差,另一方面可以之后随时添加任意电解液,并对样品的电化学性能开展研究。文章里主要以固定在氧化硅表面的铂和钨薄膜作为研究对象,在对其局域接触电位差进行研究的同时,利用 SECM 的氧化还原竞争模式探究了两类薄膜对于氧还原的电催化活性,验证了 SKP 与 SECM 技术集成连用的可行性^[41]。之后又以铜原子改性的铂(111)薄膜作为研究对象,再次肯定了 SKP 与 SECM 技术集成连用可以更有效地探究样品表面性能与电化学行为之间的构效关系^[42]。

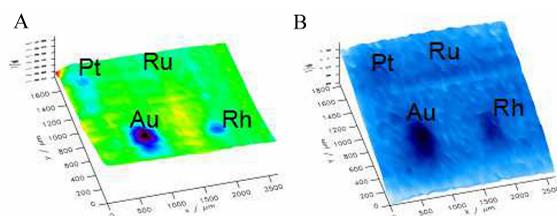


图 3 SECM 的氧化还原竞争模式和样品产生-探针收集模式共用探究不同贵金属催化剂对于氧还原反应的活性(A)和选择性(B)^[31]

Fig. 3 An example showing characterization of activity and selectivity for different noble metals toward oxygen reduction reaction (ORR) (A) and H_2O_2 production during ORR (B) by means of the combination of redox competition mode and sample generation-tip collection mode of SECM^[31]

Schaefer 等进一步提高了 SECM 的基础仪器,使其可以在不同操作温度条件下(0 °C ~ 100 °C)研究各类催化样品的不同催化活性,其中包括碳载铂催化剂在酸性条件下对于氧还原的催化活性和选择性,结论指出,随着操作温度的增加,催化剂的活性有所增强^[43].此外,随着对于扫描分辨率要求的不断提高以及排除样品的物理形貌对于电催化性能的影响,SECM 剪切力恒定距离模式(Shear-force-Based Constant-Distance Mode)也被应用于粉末状的氧还原催化剂的研究中^[44].

3 扫描电化学显微镜在水解析氧反应研究中的应用

水电解析出氧气是工业氢气大生产中的一个非常重要的电化学反应,在高电压的水解析氧过程中可能同时发生一些副氧化反应.因此,研究水解析氧的电催化过程要比氧还原反应更为复杂.如果利用传统电化学方法(如线性扫描法等)直接在样品上施加电压并对氧化电流进行监测,很难排除在高电压条件下可能产生的副氧化反应(可能来自于样品本身的自氧化或其它电化学氧化过程)对于水解析氧反应起始电压的研究造成的干扰. Maljusch 等利用 SECM 的扫描探针作为探测器,采用了 SECM 的样品产生-探针收集模式,在给样品施加不同的阶跃式恒压水解析氧的同时,给扫描探针施加一个可以氧还原的恒电压,通过选择性的检测扩散到扫描探针表面的氧气量,排除了其它副氧化反应可能带来的干扰,探测了样品电极的水解析氧的真正起始电压^[45]. Botz 等利用 SECM 的剪切力恒定距离模式更精准地排除了样品的物理形貌对于起始电压检测所带来的影响,更高分辨率地探究了粉末状的氧化钨和钙钛矿催化样品的水解析氧起始电压^[46].

由于非导电性的气泡在催化电极表面的连续产生和生长,使得电极的催化活性表面定期的、不定期的或永久性的被气泡覆盖,阻碍了催化电极活性位点的暴露,进而抑制了宏观动力学,在无形之中降低了整个能源转换存储系统的操作效率,并增加了所需能源消耗.与此同时,由于氧气泡的大量生成,也可使催化电极的物理形貌和化学组成随着时间的推移发生变化.因此,研究氧气泡的成核、生长及脱附释放过程,是考察水解析氧催化材料性能的重要因素. Zeradjanin 等在研究工业电解氯气的过程中开发了 SECM 的一种新的工作模

式,即噪音模式(Noise Mode),利用扫描探针作为传感器,极近地固定在氯气电解电极上表面的某一点,之后采用样品的产生-探针收集工作模式,在扫描探针施加一个可还原氯气的恒电压,收集样品产生的氯气、记录氯气的还原电流.然后对测得的氯气还原电流进行数学的快速傅里叶变换,计算出介于扫描探针和参比电极之间的氯气泡在释放过程中对于溶液电阻的扰动变化频率^[47].此工作模式很快被应用到水解析氧电极的研究中.通过对有裂痕和无裂痕工业电极样品的研究,发现有裂痕的水解析氧电极更易在水解析氧过程中产生气泡且有规律地从样品表面脱附.这是因为拥有窄小微孔和缝隙的水解析氧电极可以抑制氧气泡在孔缝中的进一步长大,从而使小氧气泡在形成的过程中更快脱附,有助于水解析氧反应活性位域的及时暴露.研究结果明确指出了电极的形貌结构对于水解析氧电催化过程的重要影响^[48].初始的噪音工作模式是把扫描探针固定于样品表面的某一点,并且控制参比电极尽量远离扫描探针,以求获得介于扫描探针和参比电极之间的工业样品的宏观的水解析氧动态过程信息.

为更加微观地探究样品表面的不同位域的水解析氧性能,尤其是氧气泡释放对于电极催化性能带来的影响,同时体现 SECM 的高分辨率扫描特性,作者等在进一步提高此工作模式的基础上提出了一个全新的利用 SECM 研究气体逸出电极的新概念,即把气泡释放的频率与振幅信息相结合,明确气体真正的氧气泡释放的催化活性位域分布以及更加准确的探究气体形成和释放过程中的动态性能.实验首先把微小的参比电极与扫描探针非常靠近地并排固定在 SECM 的步进器上,以确保二者之间的距离在扫描过程中保持恒定,排除溶液阻抗因二者距离的改变而产生变化.与此同时,利用穴电极(Cavity Electrode)固定了商业购买的氧化钨粉末作为研究样品,并对其施加不同的水解析氧极化恒电压.通过采用 SECM 的样品产生-探针收集模式对样品进行二维扫描,在扫描探针表面测得的氧还原电流可以说明样品局域微区的水解析氧的电化学活性.而通过对每一检测点的扫描探针的氧还原电流进行数学的快速傅里叶变换,不仅可以获得准确的氧气泡释放的活性位域分布,而且可以明确氧气泡的释放频率、释放强度以及可能的释放周期(定期释放、不定期释

放、永久性吸附在样品表面). 通过同时分析比较传统的 SECM 的样品产生-探针收集模式测得的样品水解析氧性能的图像与数学处理过的氧气泡释放分布图, 可以明确样品的真正水解析氧活性位域 (图 4). 通过对同一样品连续地进行二维扫描, 也可以了解样品的水解析氧的稳定性. 而最终对工业水解析氧电极的扫描, 更进一步证明了利用 SECM 研究气体逸出电极新概念的有效性^[49].

4 扫描电化学显微镜在双功能氧还原和水解析氧反应研究中的应用

随着一体式可再生燃料电池和可充放电金属空气电池的出现, 制备可具备催化氧还原和水解析氧反应性能的双功能催化剂以及研究其双功能电催化性能成为近年研究的重要内容. 通过对 SECM 不同工作模式的联用, 作者近期研究了氧化钴、氧化镍分别与氮掺杂炭黑复合的双功能催化材料以及商业氧化镍样品的氧还原和水解析氧的性能. 通过氧化还原竞争工作模式研究了各类催化剂的氧还原催化过程中的起始电压和催化活性, 通过与样品的产生-探针收集工作模式共用探究了双功能催化剂的氧还原催化过程中生成过氧化氢的选择性, 利用样品产生-探针收集工作模式探究了水解析氧过程的起始电压和催化活性. 在利用样品产生-探针收集工作模式与样品的线性扫描电位分析法联用的同时, 排除了水解过程中可能产生的副氧化反应, 利用扫描探针作为探测器选择性的探究了样品水解析氧过程产生的氧, 确定了水解析氧的真正起始电压. 而通过对扫描探针氧还原电流的实时监测, 更观察到了在水解析氧反应发生之前扫描探针和样品之间的氧浓度的变化, 进一步推测了样品可能发生的过渡氧化过

程. 值得一提的是, 通过对 SECM 软件的提高, 相关性能表征可以一系列地先后连续进行^[50].

5 结语与展望

本文有针对性地回顾了作者及曾经所在的德国波鸿鲁尔大学 Schuhmann 教授工作组利用 SECM 在氧还原和水解析氧反应领域中开展的相关研究工作. 工作不仅包含了 SECM 对于各类氧反应电催化材料的基本电化学性能表征, 同时包含了研究过程中各类 SECM 工作模式及其联用技术的发展. 文中内容涵盖了利用 SECM 的直接工作模式改性各类催化剂和催化剂载体, 利用反馈模式探究催化样品的物理形貌, 利用氧化还原竞争工作模式探究各类催化样品在不同酸碱度条件下的氧还原反应的活性和起始电压, 利用产生-收集模式研究催化剂的氧还原反应过程中的选择性和水解析氧反应的活性, 利用产生-收集模式与常规电位分析法联用探究水解析氧的真正起始电压, 以及利用噪音工作模式探究水解析氧过程中氧气泡释放的活性位域和动态过程. 研究的催化剂涉及了各类贵金属、非贵金属、共沉积多金属、非金属及其复合电催化材料.

随着氧还原和水解析氧反应研究的不断深入, 研究人员深刻的意识到催化材料的物理形貌、化学组成与电化学性能息息相关. 氧还原和水解析氧反应所用的催化剂通常为纳米级金属颗粒或纳米级非金属碳材料, 而扫描电化学显微镜的分辨率目前还停留在微米至几十纳米之间. 因此, 为使 SECM 更为常规地用于纳米级别甚至原子级别的分辨检测, 更高分辨率的探清催化材料的物理形貌、化学组成和电化学性能的构效关系, 提高改进 SECM 扫描探针的制备方法、改进 SECM 的仪

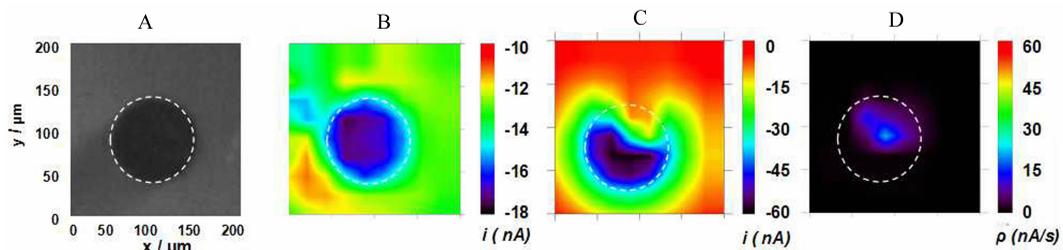


图 4 A. 氧化钌样品的光学照片; B. 扫描电化学显微镜的反馈工作模式测得的样品的物理形貌; C. 样品产生-探针收集模式测得的样品的水解析氧的催化活性; D. 噪音工作模式测得的水解析氧的氧气泡释放活性位域^[49]

Fig. 4 Characterization of RuO_x sample^[49]

A. Photographic image; B. Feedback mode image; C. Sample generation-tip collection mode image; D. Noise mode image

器以及开发新的工作模式为未来的研究发展方向之一. 另一方面, SECM 通常是在常温常压条件下开展检测氧还原和水解析氧电催化剂性能的研究, 而离真正的能源转换存储系统的工业操作环境相差甚远. 因此, 模拟高温操作、强酸强碱电解质以及气、固、液三相接触反应的工业环境, 更有效地监测工业氧还原和水解析氧的动态过程, 以便有效的提高催化材料的催化效率和指导改善氧反应电极的制备工艺, 开发工业可用的放大化的 SECM 为未来的第二研究方向. 开发 SECM 与其它光谱、质谱等技术联用的多功能仪器, 使其应用更为即时和广泛, 为未来 SECM 开发的第三研究方向.

参考文献(References):

- [1] Katsounaros I, Cherevko S, Zeradjanin A R, et al. Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion[J]. *Angewante Chemie International Edition*, 2014, 53(1): 102-121.
- [2] Chen S G, Wei Z D. Recent advances of electrocatalyst, catalyst utilization and water management in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Science of Advanced Materials*, 2015, 7(10): 2053-2068.
- [3] Nie Y, Li L, Wei Z D. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2168-2201.
- [4] Wang Q, Zhou, Z Y, Lai Y J, et al. Phenylendiamine-based FeN₄/C catalyst with high activity for oxygen reduction in acid medium and its active-site probing[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(31): 10882-10885.
- [5] Ding W, Wei Z D, Chen S G, et al. Space-confinement-induced synthesis of pyridinic- and pyrrolic nitrogen-doped graphene for the catalysis of oxygen reduction[J]. *Angewante Chemie International Edition*, 2013, 52(45): 11755-11759.
- [6] Wu B H, Zheng N F. Surface and interface control of noble metal nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications[J]. *Nano Today*, 2013, 8(2): 168-197.
- [7] Bard A J, Fan F F, Kwak J, et al. Scanning electrochemical microscopy introduction and principal[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(2): 132-138.
- [8] Binnig G, Rohrer H. Scanning tunneling microscopy[J]. *Helvetica Physica Acta*, 1982, 55: 726-735.
- [9] Pohl D W, Denk W, Lanz M. Optical stethoscopy image recording with resolution $\lambda/20$ [J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 44(7): 651-653.
- [10] Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope [J]. *Physical Review Letters*, 1986, 56: 930-933.
- [11] Bard A J, Mirkin M V. *Scanning electrochemical microscopy*[M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 2001: 1-16.
- [12] Katemann B B, Schuhmann W. Fabrication and characterization of needle-type Pt-disk nanoelectrodes[J]. *Electroanalysis*, 2002, 14: 22-28.
- [13] Lu X Q, Zhi F P, Shang H, et al. Investigation of the electrochemical behavior of multilayers film assembled porphyrin/gold nanoparticles on gold electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(11): 3634-3642.
- [14] Lu X Q, Wang T X, Zhou X B et al. Investigation of ion transport traversing the "ion channels" by scanning electrochemical microscopy (SECM)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(11): 4800-4805.
- [15] Fan Y R, Huang Y, Jiang Y, et al. Comparative study on the interfacial electron transfer of zinc porphyrins with meso- π -extension at a 2ⁿ pattern[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 462: 100-109.
- [16] Zhan D P, Li X, Zhan W, et al. Scanning electrochemical microscopy 58. The application of a micropipette-supported ITIES tip to detect Ag⁺ and study its effect on fibroblast cells[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79(14): 5225-5231.
- [17] Wu Z Q, Jia, W Z, Wang K, et al. Exploration of two-enzyme coupled catalysis system using scanning electrochemical microscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(24): 10586-10592.
- [18] Nebel M, Gruetzke S, Diab N, et al. Visualization of oxygen consumption of single living cells by scanning electrochemical microscopy: The influence of the faradaic tip reaction[J]. *Angewante Chemie International Edition*, 2013, 52(24): 6335-6338.
- [19] Zhan D P, Yang D Z, Yin B S, et al. Electrochemical behaviors of single microcrystals of iron hexacyanides/NaCl solid solution[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(21): 9276-9281.
- [20] Gao S J, Dong C F, Luo H, et al. Scanning electrochemical microscopy study on the electrochemical behavior of CrN film formed on 304 stainless steel by magnetron sputtering[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 233-241.
- [21] Li C X, Li L, Wang C, et al. Study of the protection performance of self-assembled monolayers on copper with the scanning electrochemical microscope [J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 511-516.
- [22] Ma L, Zhou H, Xin S L, et al. Characterization of local electrocatalytic activity of nanosheet-structured ZnCO₃O₄/carbon nanotubes composite for oxygen reduction reaction with scanning electrochemical microscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 161: 105-112.

- trochimica Acta, 2015, 178: 767-777.
- [23] Shen Y, Tefashe U M, Nonomura K et al. Photoelectrochemical kinetics of Eosin Y-sensitized zinc oxide films investigated by scanning electrochemical microscopy under illumination with different LED[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55: 458-464.
- [24] Shen Y, Trauble M, Wittstock G. Detection of hydrogen peroxide produced during electrochemical oxygen reduction using scanning electrochemical microscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(3): 750-759.
- [25] Zhu X Y, Qiao Y H, Zhang X, et al. Fabrication of metal nanoelectrodes by interfacial reactions[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(14): 7001-7008.
- [26] Li Q, Xie S B, Liang Z W, et al. Fast ion-transfer processes at nanoscopic liquid/liquid interfaces[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(43): 8010-8013.
- [27] Liu S J, Li Q, Shao Y H. Electrochemistry at micro-and nanoscopic liquid/liquid interfaces[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2236-2253.
- [28] Li F, Unwin P R. Scanning electrochemical microscopy (SECM) of photoinduced electron transfer kinetics at liquid/liquid interfaces[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(8): 4031-4043.
- [29] Eckhard K, Chen X X, Turcu F. et al. Redox-competition mode of scanning electrochemical microscopy (SECM) for visualisation of local catalytic activity[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(45): 5359-5365.
- [30] Eckhard K, Schuhmann W. Localised visualization of O₂ consumption and H₂O₂ formation by means of SECM for the characterization of fuel cell catalyst activity[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53: 1164-1169.
- [31] Chen X X, Eckhard K, Zhou M, et al. Electrocatalytic activity of spots of electrodeposited fuel-cell catalysts on carbon nanotubes modified glassy carbon[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(18): 7597-7603.
- [32] Okunola A O, Nagaiah T C, Chen X X, et al. Visualization of local electrocatalytic activity of metalloporphyrins towards oxygen reduction by means of redox competition scanning electrochemical microscopy (RC-SECM)[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 4971-4978.
- [33] Guadagnini L, Maljusch A, Chen X X, et al. Visualization of electrocatalytic activity of microstructured metal hexacyanoferrates by means of redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM)[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 753-758.
- [34] Nagaiah T C, Maljusch A, Chen X X, et al. Visualization of the local catalytic activity of electrodeposited Pt-Ag catalysts for oxygen reduction by means of SECM[J]. *ChemPhysChem*, 2009, 10(15): 2711-2718.
- [35] Nagaiah T C, Schäfer D, Schuhmann W, et al. Electrochemically deposited Pd-Pt and Pd-Au co-deposits on graphite electrodes for electrocatalytic H₂O₂ reduction[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(16): 7897-7903.
- [36] Maljusch A, Nagaiah T C, Schwamborn S, et al. Pt-Ag catalysts as cathode material for oxygen-depolarized electrodes in hydrochloric acid electrolysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(5): 1890-1896.
- [37] Kulp C, Chen X X, Puschhof A, et al. Electrochemical synthesis of core-shell catalysts for electrocatalytic applications[J]. *ChemPhysChem*, 2010, 11(13): 2854-2861.
- [38] Schwamborn S, Stoica L, Chen X X, et al. Patterned CNT for screening oxygen reduction activity by SECM[J]. *ChemPhysChem*, 2010, 11(1): 74-78.
- [39] Kundu S, Nagaiah T C, Chen X X, et al. Synthesis of an improved hierarchical carbon-fiber composite as a catalyst support for platinum in ORR[J]. *Carbon*, 2012, 50(12): 4534-4542.
- [40] Dobrzaniecka A, Zeradjanin A. R, Masa J, et al. Evaluation of kinetic constants on porous, non-noble catalyst layers for oxygen reduction-a comparative study between SECM and hydrodynamic methods[J]. *Catalysis Today*, 2016, 262: 74-81.
- [41] Maljusch A, Schönberger B, Lindner A, et al. An integrated SKP-SECM system: Development and first applications[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(15): 6114-6120.
- [42] Maljusch A, Henry J B, Tymoczko J, et al. Characterisation of non-uniform functional surfaces: Towards linking basic surface properties with electrocatalytic activity[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(4): 1532-1537.
- [43] Schaefer D, Puschhof A, Schuhmann W. Scanning electrochemical microscopy at variable temperatures[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(14): 5215-5223.
- [44] Nebel M, Erichsen T, Schuhmann W. Constant-distance mode SECM as a tool to visualize local electrocatalytic activity of oxygen reduction catalysts[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, 5: 141-151.
- [45] Maljusch A, Ventosa E, Rincón R.A, et al. Revealing onset potentials using electrochemical microscopy to assess the catalytic activity of gas-evolving electrodes[J]. *Electrochemical Communications*, 2014, 38: 142-145.
- [46] Botz A J R, Nebel M, Rincon R A, et al. Onset potential determination at gas-evolving catalysts by means of constant-distance mode positioning of nanoelectrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 179: 38-44.
- [47] Zeradjanin A R, Schilling T, Seisel S, et al. Visualization

- of chlorine evolution at dimensionally stable anodes by means of scanning electrochemical microscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(20): 7645-7650.
- [48] Zeradjanin A R, Topalov A A, Overmeere Q V, et al. Rational design of the electrode morphology for oxygen evolution - enhancing the performance for catalytic water oxidation[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(19): 9579-9587.
- [49] Chen X X, Maljusch A, Rincón R A, et al. Local visualization of catalytic activity at gas evolving electrodes using frequency-dependent scanning electrochemical microscopy[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(87): 13250-13253.
- [50] Chen X X, Botz A J R, Masa J, et al. Characterization of bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution by means of SECM[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20:1019-1027.

Mini-Review: Possible Applications of Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) in Characterizations of Oxygen Reduction Reaction and Oxygen Evolution Reaction

CHEN Xing-xing*

(*School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China*)

Abstract: Scanning electrochemical microscopy (SECM) has been proved to be a unique technique for combinatorial screening of localized phenomena for different electrocatalysts potentially used in new energy conversion and storage systems. This mini-review provides a brief summary for different SECM working modes, such as direct mode, feedback mode, generation-collection mode, redox competition mode and noise mode, which are especially applied for characterizing the oxygen reactions. Particularly, a series of important development in SECM screening of electrocatalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction from the author and Schuhmann's group in Germany has been highlighted and overviewed. Finally, some prospects for the SECM development in new energy system-related research in the future are also discussed.

Key words: scanning electrochemical microscopy; oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction; fuel cells; metal-air batteries; water electrolysis