

白金旋轉電極上的 I^-/I_3^- 氧化還原反應動力學研究

游均瑋、林仁斌*

中國文化大學化學工程與材料工程學系

*E-mail: lrb@faculty.pccu.edu.tw

摘要

本研究以循環伏安法探討白金旋轉電極在乙腈電解質溶液中的 I^-/I_3^- 氧化還原反應動力學。由循環伏安圖譜可得到分別代表 $3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^-$ 及 $2I_3^- \rightleftharpoons 3I_2 + 2e^-$ 反應的兩對明顯之氧化還原峰。藉由伏安圖譜的兩個明顯之波段，並利用修正的 Koutecky-Levich 方程式，可求出反應動力學參數。 I^- 及 I_3^- 離子在乙腈電解質溶液中的擴散係數分別為 2.0×10^{-5} 及 $5.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，其相對應電化學反應的交換電流密度則分別為 0.14 及 $1.41 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。本研究之結果有助於了解染料敏化太陽能電池之白金對電極上的電催化反應。

關鍵字：白金、電催化、旋轉電極、對電極、染料敏化太陽能電池

一、簡介

因應溫室效應的影響及解決未來能源可能枯竭的危機，開發替代性的新能源是目前極為迫切需要進行的工作之一。染料敏化太陽能電池(Dye-sensitized solar cells, DSSC)具有製程設備簡單、製程容易、成本低、適用於建材化的整合、無污染及生物相容性等多項優點。因此，不管從科技選擇、經濟及環境效應等角度考量，染料敏化太陽能電池科技都是值得投入發展的新興科技領域。染料敏化太陽能電池之工作原理大致如圖一所示：首先在陽極部分，染料分子吸收特定之光波長，其電子躍遷至激發態，由於激發態電子不穩定，通過染料與二氧化鈦表面的相互作用，電子很快躍遷至較低能階的二氧化鈦導帶，此時染料由於失去電子而被氧化，注

入到二氧化鈦導帶的電子富集在導電基底上，並通過導電膜經外電路流向對電極。而處於氧化態的染料分子，從電解質中得到電子並恢復成還原態，在電解質中的 I_3^- 離子在陰極(對電極)被來自外電路之電子還原成 I^- 離子。同時，有少量已被氧化的電解質不在陰極被還原，直接從導帶上得到電子被還原，形成暗電流[1]。

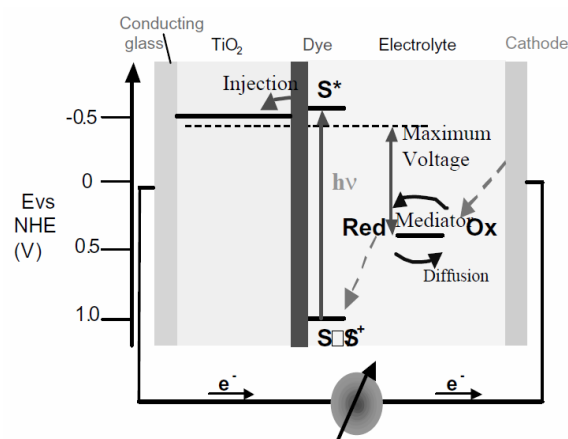


Figure 1 : Operation principles and energy level scheme of the dye-sensitized solar cells.

在傳統上，一般都是使用鉑(Pt)來當作 DSSC 對電極材料，Pt 觸媒有很高的催化活性和對含有碘的電解質有較高的抗腐蝕能力，雖然對電極(鉑金屬)並不是造成 DSSC 光電轉換效能損失的主要原因，但從實用化的觀點上，由於 Pt 是貴重金屬，在成本上需要較高的花費，所以進一步了解 Pt 對電極上的電化學反應機制並降低 Pt 的用量或研發較低成本的替代性對電極材料對日後 DSSC 的商品化發展亦是關鍵重要的。從文獻上可得知，目前染料敏化太陽能電池之各種對電極材料(Pt/C、碳黑、活性碳、奈米碳管、導電高分子以及其他複合材料)的催化活性及對其產電效能的影響，皆以組裝單電池來做效能分析(例如 I-V 特徵曲線分析、交

流阻抗分析等)，從上述程序分析對電極材料之催化特性與效能的方法，在成本上是昂貴的，並且也相當耗時，更會因為有許多不確定的因素，如反應物的質傳阻力、對電極觸媒材料的不完全利用及產物的管理等，都會造成 DSSC 單電池對電極材料電催化 I^-/I_3^- 氧化還原反應活性分析上的困難。為了避免或減少這些問題所產生的影響，設計一個可以模擬染料敏化太陽能電池的半電池裝置是個可行的方法。

旋轉電極(Rotating disk electrode, RDE)常用來特性分析各式的電化學反應系統[2]，因為旋轉電極的旋轉所造成電極表面附近的流體流動形態與質傳行為已為熟知，並可利用轉速控制電極反應時的質傳阻力，所以使用旋轉電極可以使反應動力學的分析上更為容易[2]。Giordano 等人[3]和 Macagno 等人[4]早期利用白金旋轉電極為工作電極分別在二甲基亞砜(Dimethylsulfoxide, DMSO)及乙腈(Acetonitrile, ACN)電解質溶液中，探討不同 I^-/I_3^- 濃度比例下的催化反應動力學，並求出 I^- 及 I_3^- 離子在上述電解質溶液中的擴散係數以及 I^-/I_3^- 氧化還原反應的交換電流密度。但目前文獻上尚未有關於以薄膜旋轉電極方法(Rotating thin-film method)[5]特性分析染料敏化太陽能電池對電極粉體或薄膜材料之電催化 I^-/I_3^- 氧化還原反應的研究報告。因此，本研究將以循環伏安法探討白金旋轉電極在乙腈電解質溶液中的 I^-/I_3^- 氧化還原反應動力學，利用修正的 Koutecky-Levich 方程式來分析伏安圖譜，並求出反應動力學參數。希冀能逐步建立一個薄膜旋轉電極半電池測試程序與方法的基礎資料，藉以測量染料敏化太陽能電池的各種對電極新型粉體或薄膜材料之電催化反應的動力學參數。

二、實驗與分析方法

(一)白金電極前處理

首先將白金旋轉電極(Disk diameter = 0.5 cm²)先後浸入丙酮水溶液與去離子水中，並皆以超音波震盪器震盪清洗 10 min 後，再以拭淨紙擦淨電極之表面；接著在 0.5 M 硫酸電解質溶液中以電化學拋光(Electrochemical polishing)方式進一步清潔電極表面，分別保持在特定的操作電位下(1.3 V 以及 -0.3 V vs. Ag/AgCl 參考電極)各 10 min 以進行電極表面的氧化與還原處理，並反覆

此程序一次。接著在 -0.25 V~1.6 V vs. Ag/AgCl 電極的掃描範圍，以 100 mV/s 的掃描速度進行掃描一段時間(15 min)，使能將電極表面之殘留物質完全去除。最後在同上的三電極系統中，在 -0.19~1.003 V vs. Ag/AgCl 電極的電位掃描範圍以及 250 mV/s 的掃描速度下，掃描百餘圈之後記錄穩定時的循環伏安(CV)圖譜。每次電化學分析實驗完成後均進行白金電極之前處理清洗步驟，並確認白金電極在 0.5 M 硫酸電解液中 CV 圖譜的再現性。

(二)電化學分析實驗

本實驗使用三電極系統電化學槽，包含白金旋轉電極為工作電極、對電極以及參考電極，其中參考電極使用的是 Ag/AgCl (KCl, 3 M)電極，對電極由白金絲組成，電解質溶液為 0.0005M I_2 、0.0045M LiI 及 0.1M LiClO₄ 的乙腈溶液(J. T. Baker, 99.9%)，測試環境溫度為室溫。測量的儀器為定電位儀(CH Instruments)，並利用電腦軟體來控制並記錄實驗數據。本研究所有電位都是相對於 Ag/AgCl 參考電極。以循環伏安法(CV)在 -0.3~1.0 V 的掃描範圍以及 100 mV/s 的掃描速度條件下，經過數次的掃描直到穩定的 CV 圖形出現並紀錄之，改變掃描速度在 15~500 mV/s 之間，以得到數個不同掃描速度下的 CV 圖譜數據。接著由轉速控制器(AFMSRX, Pine Instruments)調整轉速在 100~3600 rpm 之間，過電位控制在 0.0~1.0 V 之間，掃描速度為 5 mV/s。進行實驗並紀錄白金旋轉電極在不同轉速以及不同過電位情況下的極化曲線，並利用修正的 Koutecky-Levich 方程式來分析這些數據。

(三)反應動力學分析

白金旋轉電極在電解質溶液中 I^- 及 I_3^- 氧化反應的電流密度，根據 Koutecky-Levich 方程式[5]，可以表示為：

$$\frac{1}{i_m} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{BC_0\omega^{1/2}} \quad (1)$$

其中 i_k 、 i_d 依序表示動力電流密度(Kinetic current density)以及擴散限定電流密度(Diffusion-limited current density)，分別定義如下：

$$i_k = nF\delta k_f C_0 = i_0 \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \right] \quad (2)$$

$$i_d = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_0\omega^{1/2} = BC_0\omega^{1/2} \quad (3)$$

將電流密度的倒數 $1/i_m$ 與 $\omega^{-1/2}$ 作圖，由其斜率 ($1/BC_0$) 可得到 BC_0 ，而從截距 ($1/i_k$) 可以得到 i_k 。

由於式(1)是假設過電位值大、正向的反應速率快於反向的反應速率之情形，並不適合用於分析低過電位時的反應。在低過電位，則必須改用修正的Koutecky-Levich 方程式表示 [5]，如下式：

$$\frac{1}{i_m} = \frac{b}{b-1} \left(\frac{1}{i_k} + \frac{1}{BC_0\omega^{1/2}} \right) \quad (4)$$

其中 $b = \exp(nF\eta/RT)$ 。式(4)顯示 i_m^{-1} 與 $\omega^{-1/2}$ 仍然為直線關係，但是其斜率及截距均會受到過電位的影響。

對於 I/I_3^- 氧化反應的動力學參數，如 BC_0 、 D 、 i_k 以及 i_0 ，都可藉由上述的式子，分析在不同的過電位 (η) 以及轉速 (ω) 的電流密度的數據來獲得。

三、結果與討論

圖二為本研究白金旋轉電極在 0.5 M H_2SO_4 電解質溶液下的循環伏安圖譜，圖中在小於 100 mV vs. Ag/AgCl 電極的區域可明顯地看出 Pt 對氫原子吸/脫附的特性區域，吸附的特性尖峰位置大約在 -115 及 10 mV，而脫附的特性尖峰位置大約在 -120 及 15 mV；而在較高的電位下則有白金氧化物的氧化/還原尖峰出現。由氫原子吸/脫附峰曲線下的面積可知氫原子在 Pt 電極上的吸/脫附電量 Q_H ，其計算如下：

$$Q_H = 0.5 \times (Q_{total} - Q_{DL}) \quad (5)$$

其中 Q_{total} 為在 -184~166 mV vs. Ag/AgCl 電極掃描範圍內的氫氣吸/脫附的電荷量， Q_{DL} 為 Pt 的電雙層 (Double-layer) 之電荷量。由圖二中所求得的氫氣吸/脫附電荷 Q_H 為 0.067 mC，經換算 (假設多晶相白金的吸/脫附電荷為 0.21 mC/cm²) 後所得電化學活性表面積 (EAS) 為 0.32 cm²，這表示本研究所使用的白金電極之表面的粗糙度約為 1.6。

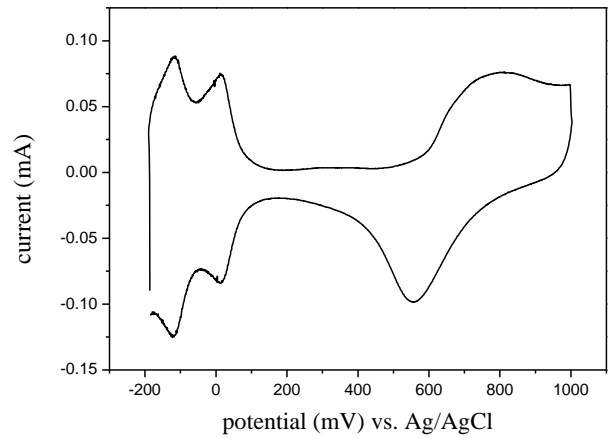


Figure 2 : Cyclic voltammogram of the bare Pt electrode in 0.5 M H_2SO_4 electrolyte; scan rate: 50 mV/s.

圖三為白金電極在乙腈電解質溶液 (0.0005M I_2 、0.0045M LiI 以及 0.1M $LiClO_4$) 中，於 -0.3~1.0 V 的掃描範圍下，以 0.1 V/s 的掃描速度掃描百餘圈後所得到穩定的伏安圖譜，由圖中可觀察到兩對明顯的氧化還原反應電流尖峰，由文獻[3]可知其所分別代表之反應如下：



圖三中的 Peak I 及 Peak II 分別為式(6)及(7)之順反應 (氧化反應)，Peak I' 及 Peak II' 則分別為式(6)及式(7)之逆反應 (還原反應)。

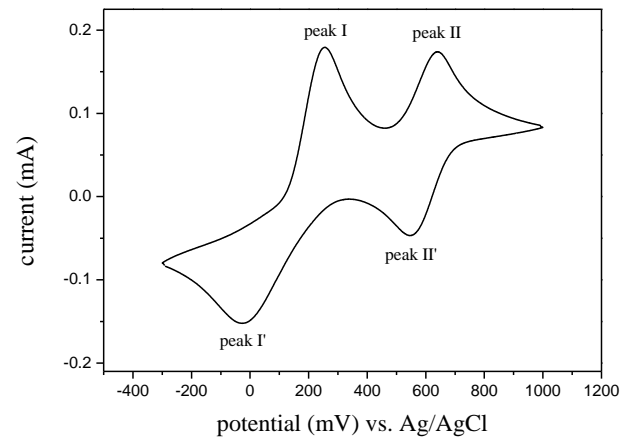


Figure 3 : Cyclic voltammogram of the bare Pt electrode in acetonitrile electrolyte; scan rate: 0.1 V/s.

圖四為圖三之白金電極在不同掃描速度 (15~500 mV/s) 範圍下之伏安圖譜，由圖中可知 I^- 及 I_3^- 之氧化反應峰的

尖峰電壓(Peak potential, E_p)值隨著掃描速度的增加而向右偏移(Peak I: 從 15 mV/s 時的 232 mV 移至 500 mV/s 時的 309 mV, Peak II: 從 15 mV/s 時的 634 mV 移至 500 mV/s 時的 676 mV), 而還原反應峰之電壓值則相應地隨著掃描速度的增加而向左偏移(Peak I': 從 15 mV/s 時的 40 mV 移至 500 mV/s 時的 -113 mV, Peak II': 從 15 mV/s 時的 549 mV 移至 500 mV/s 時的 526 mV)。此外, 不管 Peak I 或 Peak II(以及還原反應之 Peak I' 或 Peak II') 其尖峰電流(Peak current, I_p)值對掃描速度的 1/2 次方均呈線性關係, 這些結果顯示白金電極上的 I/I_3 氧化還原反應不全然為可逆反應[2,7]。

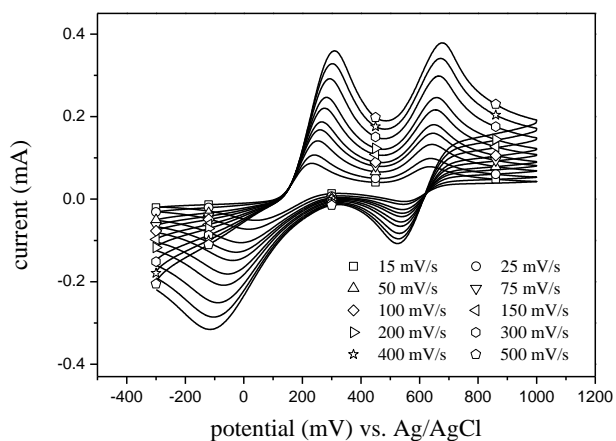


Figure 4: Cyclic voltammograms of the bare Pt electrode at various scan rates.

圖五為白金電極在不同轉速下(100~3600 rpm)下 I/I_3 氧化反應的伏安圖譜, 由圖中可發現在不同轉速下皆有兩個明顯的波段, 分別代表了式(6)與式(7)所表示的 I 與 I_3 之氧化反應。隨著轉速增加, 在不同過電壓下所對應的反應電流皆隨之增加; 隨著過電位之增加, 反應電流也隨之增加, 在相對於 I 氧化反應之過電位約 350 mV 及 750 mV(對應於 I_3 氧化反應之過電位為 300 mV)時這兩個反應的電流分別達到極限值, 即為擴散極限電流, 這表示在此時氧化反應受質傳所控制。

圖六為在不同過電壓下以 Koutecky-Levich 方程式分析圖五之極化曲線的結果, 在不同的過電壓下, 電流密度的倒數皆隨轉速的 -1/2 次方呈線性關係, 但由圖六(b)中可知在不同過電壓下的斜率並不一致, 而是受到過電壓的影響。因此藉由式(4)之修正的 Koutecky-Levich 方

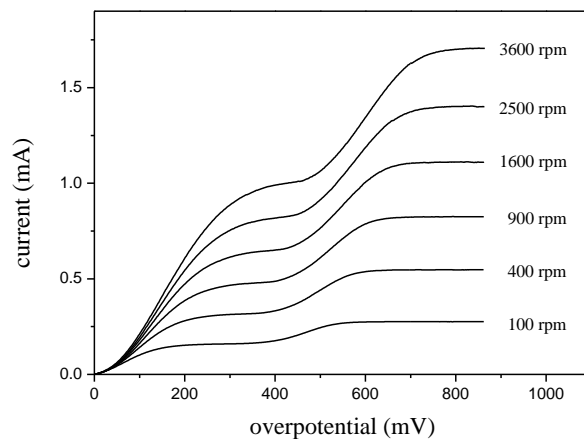
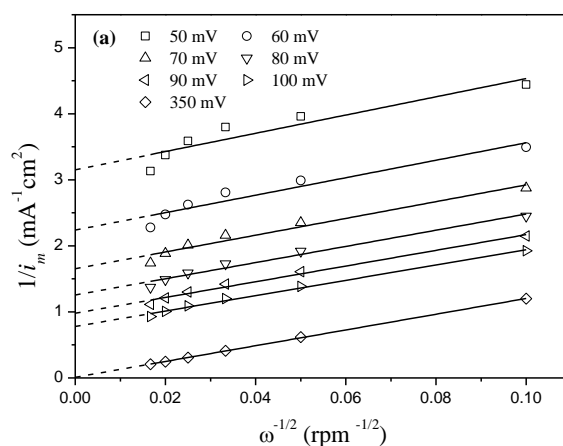


Figure 5: Hydrodynamic voltammograms for the oxidation of I^- and I_3^- on the rotated Pt disk electrode; scan rate: 5 mV/s.

程式來進一步分析(如圖七所示)。由圖七(a)的 I 氧化反應數據分析可知修正的 Koutecky-Levich 方程式可以有效地描述其極化曲線數據, 由圖中的斜率可得到 BC_0 , 並進一步求得擴散係數(D)值, 而由截距可得到不同過電壓下的動力電流密度(i_k)值。所求得之 I 離子在 0.0005M I_2 、0.0045M LiI 及 0.1M LiClO₄ 的乙腈電解質溶液中的 D 值為 $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; 但從 I_3^- 氧化反應數據之修正的 Koutecky-Levich 圖(如圖七(b))上可觀察到不同過電壓下的斜率仍不一致, 這可能是 I_3^- 離子的擴散係數或轉移的電子數會受不同過電壓下的電極表面狀態所影響, 因此本實驗之 I_3^- 離子的擴散係數是採用圖七(b)中不同過電壓下所計算 D 值之平均值 $((5.0 \pm 2.6) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$, 而在擴散電流控制區域(過電位 $> 300 \text{ mV}$)所求得之 D 值為 $9.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。儘管如此, 但這並不影響到交換電流密度的獲得(參見圖八)。



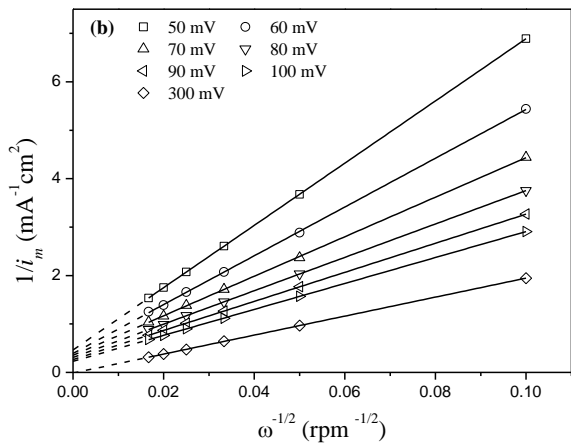


Figure 6 : Koutecky-Levich plots for the (a) I^- oxidation and (b) I_3^- oxidation at the rotated Pt disk electrode at the various overpotentials.

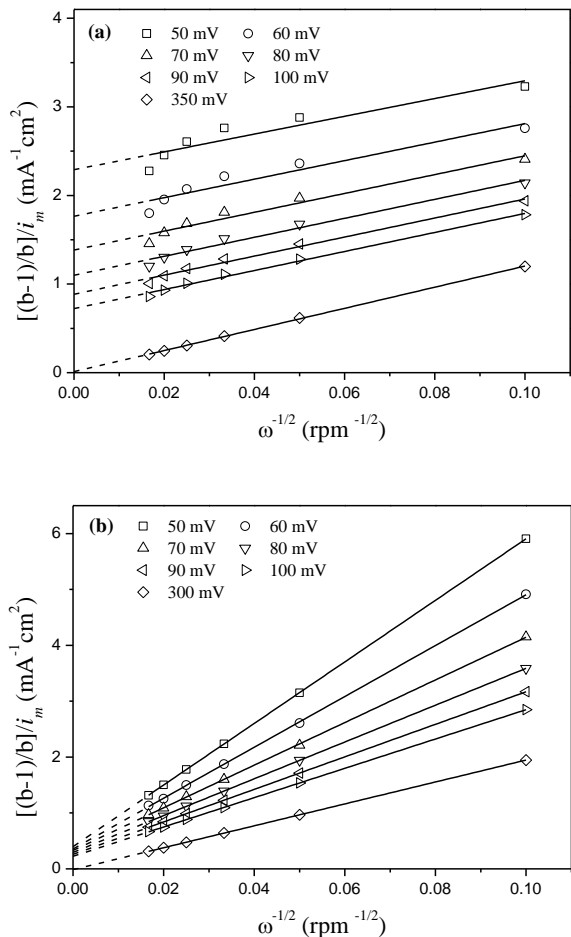


Figure 7 : Modified Koutecky-Levich plots for the (a) I^- oxidation and (b) I_3^- oxidation at the rotated Pt disk electrode at the various overpotentials.

圖八為 I^- 及 I_3^- 氧化反應動力電流密度對過電壓的半對

數圖，由圖中可知不管對 I^- 或 I_3^- 的氧化反應皆符合式(2)之預測，因此可從圖八中直線的斜率得到遷移係數(α)值，而從截距($\ln i_0$)得到氧化反應的交換電流密度。本研究求得 I^- 及 I_3^- 在白金電極上氧化反應的交換電流密度別為 0.14 及 1.41 mA/cm^2 ，其相對應的遷移係數則分別為 0.41 及 0.71。

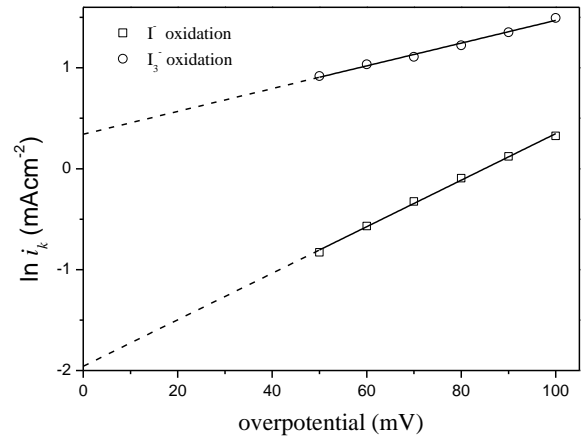


Figure 8 : The kinetic current density vs. overpotential for I^-/I_3^- oxidation at rotated Pt disk electrode.

Macagno 等人[4]所求得 I^- 及 I_3^- 離子在 I^-/I_2 相近配比 (~10/1) 的乙腈電解質溶液中之擴散係數分別為 1.7×10^{-5} 及 $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，其相對應氧化反應的交換電流密度則為 0.62 及 1.38 mA/cm^2 ，與本研究之實驗結果具有相同的數量級。

四、結論

本研究以循環伏安法探討白金旋轉電極在乙腈電解質溶液中的 I^-/I_3^- 氧化還原反應動力學。由循環伏安圖譜可得到分別代表 $3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ 及 $2\text{I}_3^- \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 2\text{e}^-$ 反應的兩對明顯之氧化還原峰。由不同掃描速度的循環伏安圖譜可知在此反應條件下白金電極上的 I^-/I_3^- 氧化還原反應不全為可逆反應。藉由伏安圖譜的兩個明顯之波段，並利用修正的 Koutecky-Levich 方程式，可求出反應動力學參數。 I^- 及 I_3^- 在乙腈電解質溶液中的擴散係數分別為 2.0×10^{-5} 及 $5.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，其相對應電化學反應的交換電流密度則分別為 0.14 及 1.41 mA/cm^2 。本研究之結果有助於了解染料敏化太陽能電池之白金對電極上的電催化反應。

参考文献

- [1] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Review*, **4**, pp.145-153, 2003.
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, USA, 2001.
- [3] M. C. Giordano, J. C. Bazan, A. J. Awfa, "Study of the iodide-tri-iodide redox electrode in dimethylsulphoxide", *Electrochimica Acta*, **11**, pp. 1553-1578, 1966.
- [4] V. A. Macagno, M. C. Giordano, "Kinetics and mechanisms of electrochemical reactions on platinum with solutions of iodine-sodium iodine in acetonitrile", *Electrochimica Acta*, **14**, pp. 335-357, 1969.
- [5] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, "Rotating thin-film method for supported catalysts". In: Vielstich, W., H. A. Gasteiger, A. Lamm (ed), *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, **2**, pp. 316-333, 2003.
- [6] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, J. Behm, "Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration", *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, pp. 2354-2358, 1998.
- [7] R. B. Lin, S. M. Shih, "Cyclic voltammetric measurement of catalyst surface area for Pt-black/Nafion electrodes", *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **37**, pp. 1-9, 2006.