使用Admiral Squidstat双通道电化学工作站运行RRDE测试

旋转环盘电极(RRDE) 通常用于研究多种类型的对流电化学体系。本文将详细说明如何使用Admiral Squidstat双通道电化学工作站进行RRDE测试。

旋转圆盘电极 (RDE) 和旋转环盘电极 (RRDE) 是最常见的两种涉及强制对流（流体动力学方法）的电化学测试方法。流体动力学方法通常主要用于研究对流传质下的反应机理以及模拟体系的对流传质效应。RRDE 最常见的应用领域是氧还原反应机理的研究。

在 RDE 中，旋转的圆盘电极能够促进流出的电解质到达电极的表面，圆盘电极旋转的快慢能够控制这个传质速度。在极限电流扩散方程中，极限电流和根号下的圆盘电极旋转的角频率ω是成正比的。动力学反应和传质效率都是通过在不同的圆盘电极旋转角频率ω下进行伏安扫描获得的。然而，与 CV 这样通过自然对流扩散实现传质过程所不同的是，圆盘电极在旋转时，表面的产物会被旋转时所形成的层流层带走，所以如果像 CV 一样在正扫后进行反扫，也只会形成一个和正扫相同的 I-V 曲线。这样就得不到反扫时应有的电流，反扫就没有意义了。

这时候就需要用到 RRDE。在 RRDE 中，有一个大小不变的圆环被放置在了旋转圆盘电极的周围，在这个圆环电极上就可以运行反扫的过程，从而得到像 CV 类似的反扫过程的电流。在旋转圆盘电极上正扫时候的产物，会因为旋转产生的层流层甩向圆环电极，所以在圆环电极上所收集到的反扫电流的信息，是和圆盘电极上的反应有关的。当然了，圆环电极也可以被用来研究当圆盘电极没有发生旋转时的静置溶液体系。

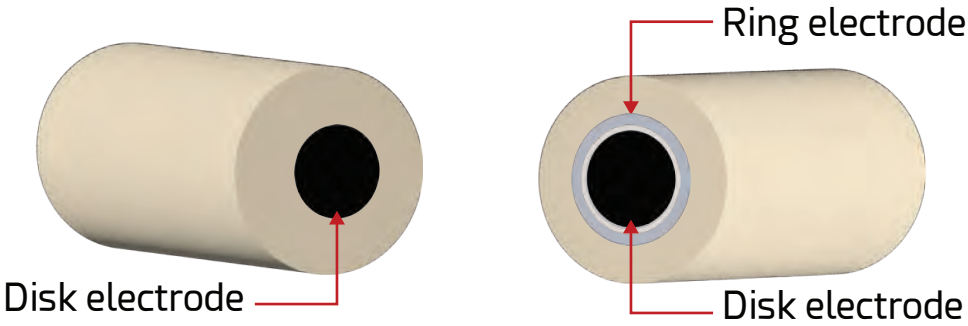


图1：旋转圆盘电极(RDE,左)和旋转环形圆盘电极(RRDE,右)
通常，圆盘电极由惰性材料制成如玻碳，而环形电极由铂金属制成

Making the next generation of electrochemistry instruments truly accessible worldwide
Admiralinstruments.cn
Tel: 010-68946260
021-54170556
020-81303262
@potentiostats

电极引线的连接

RDE采用的是标准三电极配置，由圆盘工作电极、对电极和参比电极组成。而RRDE使用的是不太常见的四电极配置，包含两个独立的工作电极。主工作电极(WE1)是圆盘电极，而次工作电极是环盘电极(WE2)，两个工作电极共用一个对电极(CE)和一个参比电极(RE)。

由于两个工作电极必须独立控制，因此需要一个双恒电位仪来运行RRDE实验。两台Squidstat电化学工作站可以配置成双恒电位仪模式。下图显示了运行RRDE所需要的电极引线的连接方式。

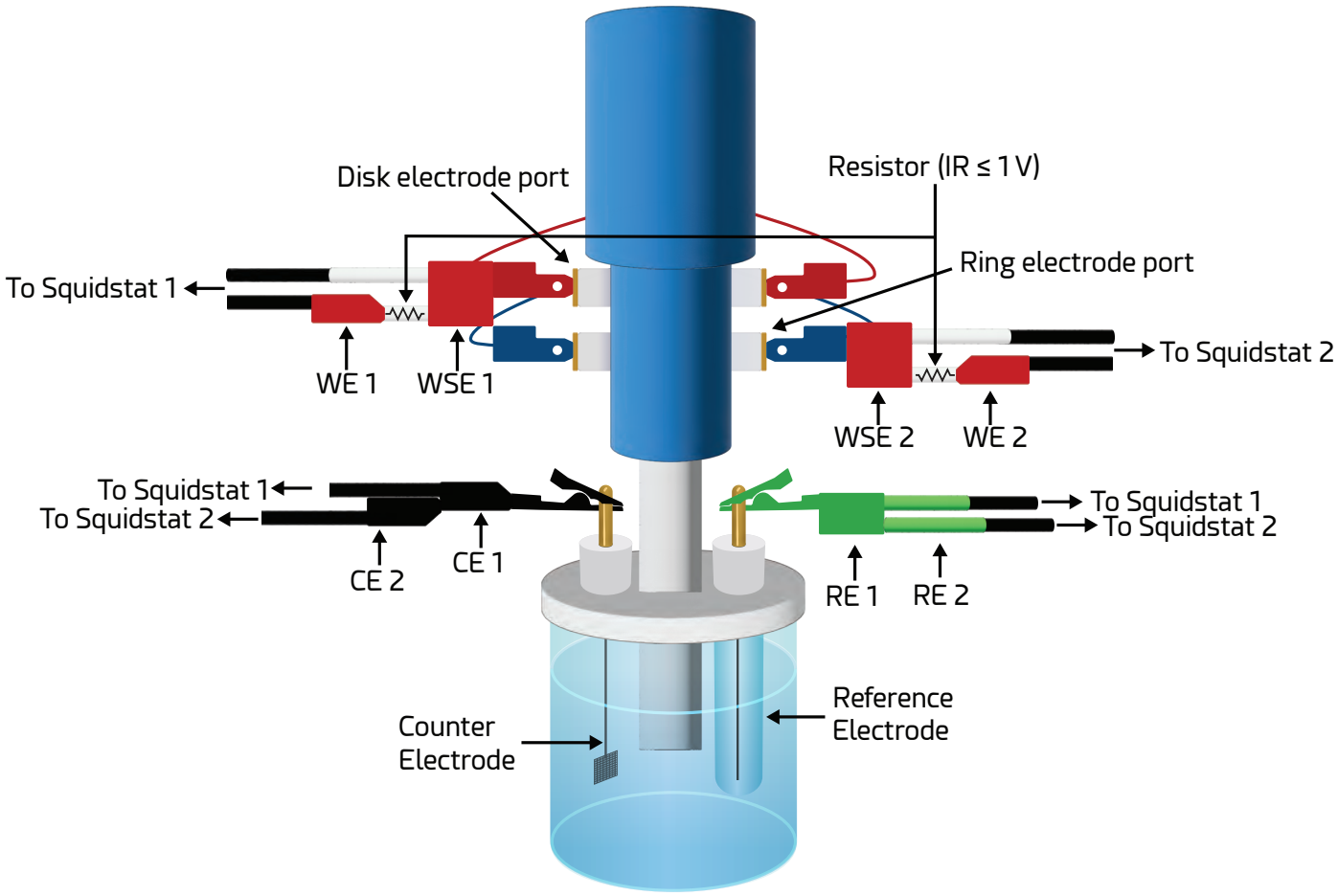


图 2：用两台 Squidstats 工作站组成双恒电位仪来运行 RRDE 安装图。两台 Squidstats 的对电极 (CE) 和对电极测试 (CSE) 串到一起并接到共用的对电极上，而两台 Squidstats 的参比电极 (RE) 串到一起并接到共用的参考电极上。Squidstat 1 的工作电极 (WE1) 和工作感应引线 (WSE1) 串到一起并接到圆盘电极上，而 Squidstat 2 的 WE2/WSE2 引线串到一起连接到环形电极上。另外，在 WE 和 WSE 之间可以先串联一个隔离电阻，再去接圆盘电极和圆环电极，隔离电阻用于减小由交流接地回路引起的噪声。增加串联的隔离电阻的原因将在本文的下一节中解释。

Making the next generation of electrochemistry instruments truly accessible worldwide
Admiralinstruments.cn
Tel:010-68946260
021-54170556
020-81303262
@potentiostats

RRDE 接地的注意事项

当一个设备接地时，是指它被连接到一个具有无限电荷吸收能力的装置上，地球是名副其实的接地装置。接地的首要原因就是安全：接地是为了给在过电压中产生的过电流提供一条通路，并减少静电电荷的积累。其次，接地是为了定义一个零电压参考点，表示相对于地面的电势的基点。所有 Squidstat 电化学工作站都配置有两种工作模式：接地和浮地，通过仪器后面板上的开关进行转换。在接地模式下，工作电极是连接大地的，而在浮地模式下，工作电极与内部接地连接。

在 RRDE 所需的双恒电位仪配置中，两台 Squidstats 工作站通过测试样品 (DUT) 和电源（通常是电源插座）实现接地电连接。在这种情况下，会存在多个电流接地通路，形成导电接地回路。该回路中通过的电流可能会产生电压降，改变零参考点，并导致电压测量不稳定和不准确性。这种导电接地回路问题可以这样简单地解决：通过 Squidstat 后面板上的接地 / 浮地开关的切换，将 Squidstat 工作站设置为“浮地”模式。

尽管将两台 Squidstats 切换到浮地模式能防止直流接地回路的出现，但可能会产生交流接地回路，导致振荡和数据不稳定。在环电极和圆盘电极的 WE 和 WSE 引线之间增加一个隔离电阻，可通过减小回路电流的大小来抵消交流接地回路的影响。电阻值的大小应该使其所产生的电压降小于或等于 1V，使用欧姆定律（V = i*R)，根据最大预期电流（比如设置所需最大转速时圆盘电极和环电极测到的传质极限电流）计算得到。例如，如果最大预期电流为 1mA，则选用的隔离电阻应小于等于 1kohm：

$$IR = V \longrightarrow IR \leq 1\ V \longrightarrow R \leq \frac{1\ V}{1\ mA} \longrightarrow R \leq 1\ kOhm$$

恒电位仪的槽压，即是设备可以提供给对电极以控制工作电极电位的最大电压，将会由于在该电阻上产生的电压降而降低。Squidstat Plus设备的槽压是12V。如果使用合适的电阻，槽压只会降低到11V。但如果使用更大的电阻，压降会超过1V，则槽压将显著降低，并且可能会导致恒电位仪无法施加正确的电位到工作电极上。因此，要分别计算一下环电极和圆盘电极上需要增加的隔离电阻的大小，以确保电阻两端的电压降低于1V。

Making the next generation of electrochemistry instruments truly accessible worldwide
Admiralinstruments.cn
Tel:010-68946260
021-54170556
020-81303262
@potentiostats

在Squidstat用户界面中运行RRDE实验

在典型的RRDE实验中，环电极在相对参比或开路的恒定电压下做测试，即运行计时电流法；而圆盘电极则进行在两个电位极限之间的稳态电位扫描即运行循环伏安法。工作站施加的电位波形如图3所示，在圆盘电极和环电极上测得的电流，对在圆盘电极上的电位变化作图。

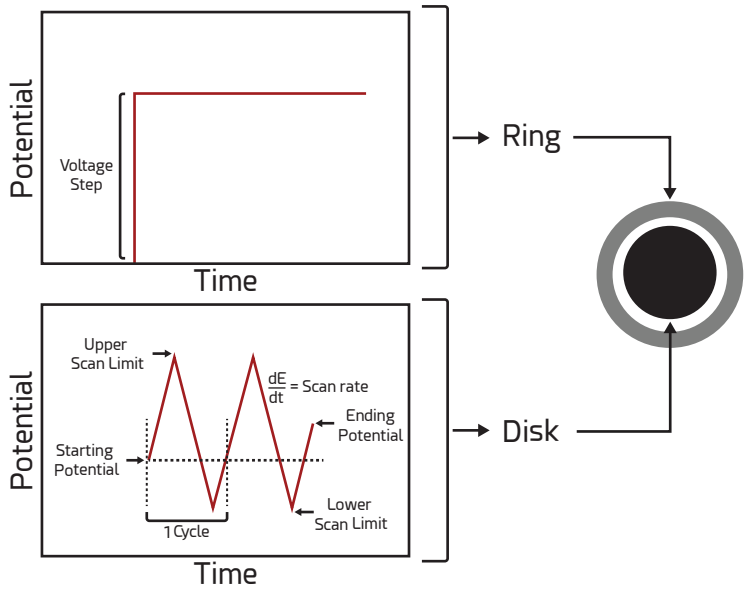


图 3：在 SUI 软件 RRDE 方法中施加在环电极和圆盘电极上的电位波形图。圆盘电极的电位以恒定的扫描速率 (dE/dt) 在电压的扫描上限和下限之间来回扫描至指定圈数。用户可以选择先扫描到电压下限还是先扫描到电压上限。圆环电极在相对参比或开路电压的恒定电压下做测试。

软件中 RRDE 实验方法为用户提供了设定实验的几个参数设置项，如图 5 所示。这些参数描述如下：

Disk Parameters: 连接圆盘电极的参数设置

Disk Instrument: 选择使用哪台 Squidstat 设备来控制圆盘电极

Disk channel: 在已选定的 Squidstat 中选择控制圆盘电极的通道。若控制圆盘电极的是单通道设备，该处将自动默认为 Channel 1。

Cycles: 圈数，每一圈的循环都包含从扫描电位极限 1 到扫描电位极限 2，再回到电位上限。具体圈数 n 的设定意义：[开始电位→Potential limit 1→Potential limit 2] $_{第一圈}$→[Potential limit 2→Potential limit 1→Potential limit 2]*$_{(n-2)}$→[Potential limit 2→Potential limit1→结束电位] $_{第 n 圈}$。

Making the next generation of electrochemistry instruments truly accessible worldwide
Admiralinstruments.cn
Tel:010-68946260
021-54170556
020-81303262
@potentiostats

Start new .csv file for each cycle: 选择是否为每一圈循环测试数据创建一个新数据文件？ Yes, 将为每一圈保存一个数据文件；No，所有测试数据保存在一个文件中。

Quiet time: 在 RRDE 实验开始扫描前，圆盘电极和环电极在起始电位上静置的时间，在这段时间内会持续施加起始电位。

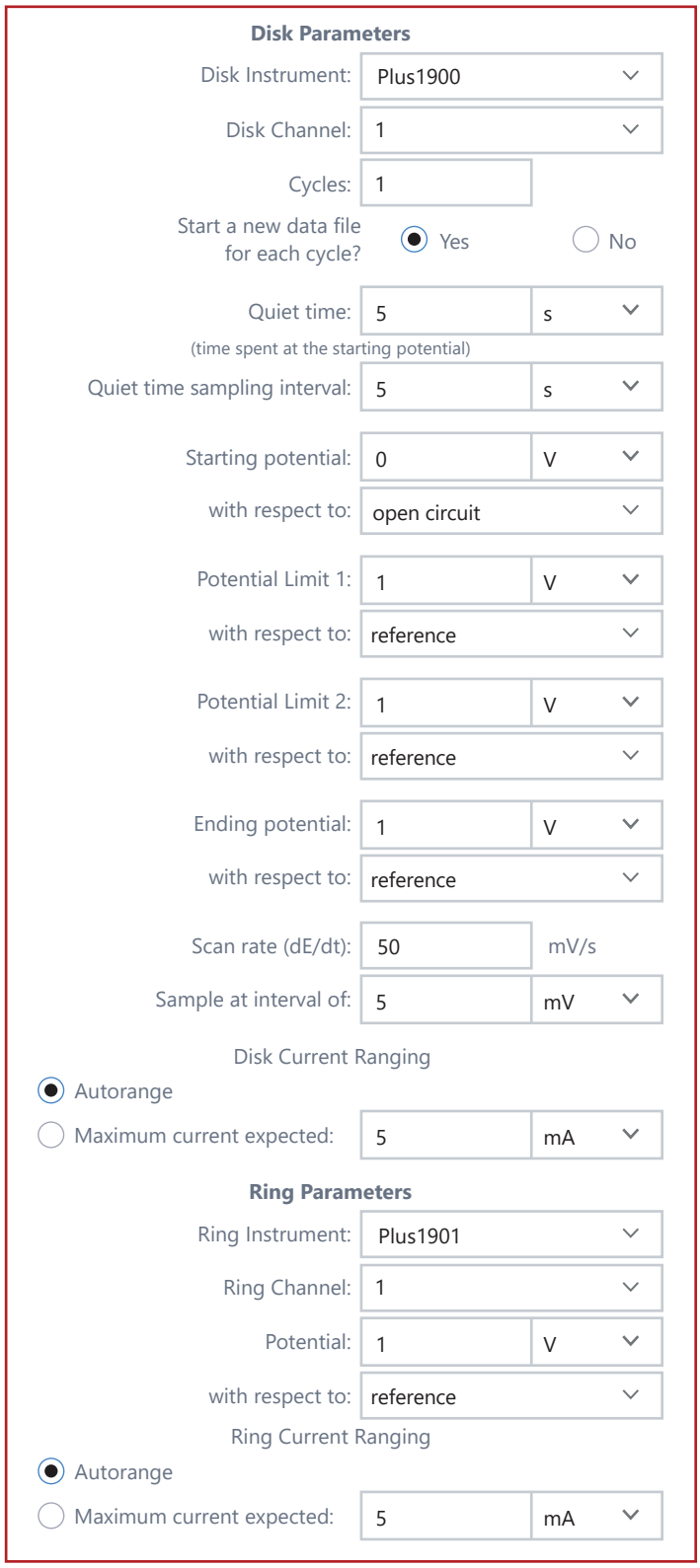
Quiet time sampling interval: 静置时间内两个连续数据点之间的时间间隔。Starting potential: 在扫描开始时施加到圆盘电极上的起始电压。with respect to: 设定工作电极电位的相对参考电位。用户可以选择是相对于“open circuit”开路电位还是相对于“reference”参比电位。“reference”是参比电极引线所连接的电极电位。在实验过程中，参比电位取决于所连接的参比电极。“open circuit”是开路电位，它是工作电极（相对于参比电极）在没有电流流过时的电位。对于 RRDE 实验，建议将所有电位都设置为相对于参比电极的电位。

Potential Limit 1: 圆盘电极从开始电位扫描至电位极限 1，该值可以比起始电势更正，也可以更负。

Potential limit 2: 圆盘电极从电位极限 1 扫描至电位极限 2，该值可以比起始电势更负，也可以更正。

End potential: 圆盘电极扫描的结束电位，循环测试结束后电压回扫到某一电压值。

Scan rate: 扫描速率，电压随时间的变化速率。



Making the next generation of electrochemistry instruments truly accessible worldwide
Admiralinstruments.cn
Tel: 010-68946260
021-54170556
020-81303262
@potentiostats

Sample at intervals of: 采样间隔，采集两个连续数据点之间的时间间隔。它可以根据时间 (ms/s/min/hr) 或者电位 (mV) 来选择时间间隔。

Disk current ranging: 圆盘电极上电流量程，为了能在很宽的电流范围内准确地进行测量，仪器有多个电流量程可用。虽然用户可以自动选择实验中默认的电流范围（自动量程），但这可能会产生噪音和导致数据丢失。因此，软件提供了自动量程和固定量程两种选项。

Autorange: 自动量程，默认设置。仪器会自动选择可以达到最高精度的最佳电流量程。在必须使用多个电流量程时，Squidstat 将自动切换不同的电流量程。

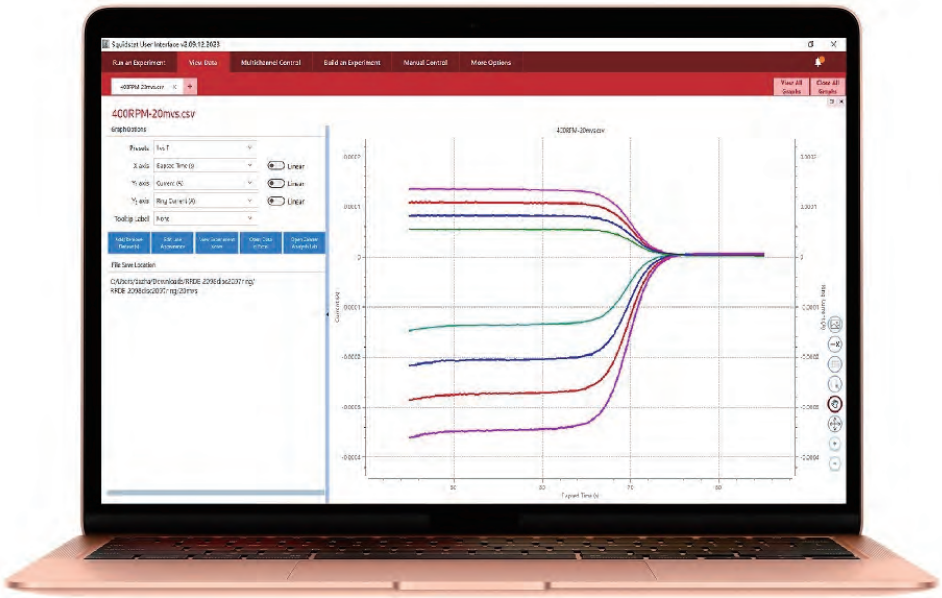
Maximum current expected: 固定量程，需输入预期的最大电流值。这是一个高级设置。用户在这通过输入预期的电流范围，有助于避免 Squidstat 在切换电流量程时产生噪音。

Ring parameters 连接环圆盘电极的参数设置

Ring Instrument: 选择要连接环圆盘电极上的设备，显示设备的型号和序列号。

Ring Channel: 选择要连接环圆盘电极上的设备通道号。当连接环圆盘电极上的是单通道设备时，该处将自动默认为 Channel 1；当连接环圆盘电极上的是多通道设备时，可以选择其中的一个通道连接。

Potential: 电位，这是环电极上要施加的恒电位。它可以是正值或负值。



Making the next generation of electrochemistry instruments **truly accessible worldwide**
Admiralinstruments.cn
Tel:010-68946260
021-54170556
020-81303262
@potentiostats

举例：

假定这是一个理想且完全可逆的氧化还原实验，其还原电位为 $E_{1/2}$，其反应速率仅受传质的限制。圆盘电极的电位在电位 E_1 和 E_2 之间来回扫描，其中 E_1 是没有电流流动的电位，E_1 是相对 $E_{1/2}$ 的正电位，E_2 是相对 $E_{1/2}$ 的负电位。当圆盘电极的电压从 E_1 移动到 E_2 时，根据反应 O + ne - → R 氧化物被还原成生成物，可以看到有阴极电流产生。由于圆盘电极以角速度ω旋转，物质 R 从圆盘电极被径向传输到环电极。而环电极电位始终保持在氧化电位 E_R，这样当 R 物质到达环电极时，它通过逆反应 R → O + ne- 又被氧化成 O 物质，就可以产生并观察到阳极电流。以不同的角速度ω重复实验，并将在盘(i_D)和环(i_R)处获得的电流对圆盘电极的电压 E_D 作图。图 4 显示了理论上的 RRDE 理想的伏安图。

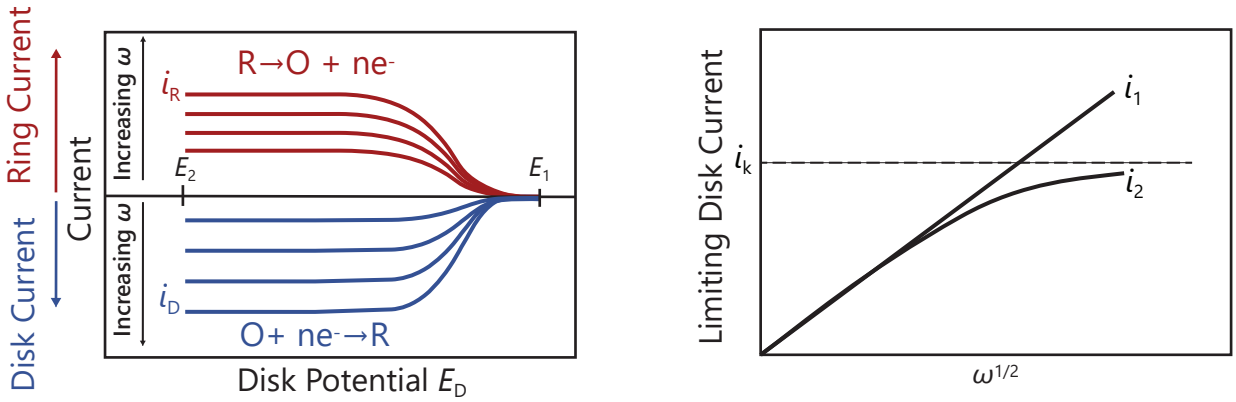


图 4：左图为模拟 RRDE 实验在不同角速度 (ω) 下的伏安图。圆盘电极以恒定的扫速在 E_1 和 E_2 电压之间来回扫描，物质 O 被还原而减少，而环电极则保持在一个恒定的电位 E_R 下使物质 R 发生氧化反应。用在圆盘电极上产生的电流 i_D(蓝线) 和在环电极上产生的电流 i_R(红线) 对圆盘电极的电压 ED 作图。右图为理想的无动力学限制 (i_1) 的和有缓慢动力学 (i_2) 的两种极限电流 i_D 随角速度 ($\omega^{1/2}$) 变化的 Levich 图。对于理想的反应，$i_D \propto \omega^{1/2}$。对于缓慢动力学的反应，随着 $\omega^{1/2}$ 的无限增大，i_D 将无限接近于动力学极限电流ik。

我们可以从环电极和圆盘电极上的伏安图形状上 (图 4) 发现有关的反应机理和动力学的信息。一个理想、可逆的且没有竞争性化学反应或动力学限制的半反应，其伏安图是 s 型的，具有两个平坦的限流区域。在上限 E_1 处的初始稳定期，其电流是基线电流，因为在该电压区域内没有发生反应，理论上电流为 0。在下限 E_2 附近的第二个稳定期是电流受到传质限制的电压区域，这时的电流是传质极限电流。从环电极 (i_R) 和圆盘电极 (i_D) 的传质极限电流可以得到两个极限电流之间的差值。

对于同样理想的电化学体系来说，i_D 的大小将随着ω的平方根线性增加。因此，在 Levich 图上 (图 4)

Making the next generation of electrochemistry instruments truly accessible worldwide
Admiralinstruments.cn
Tel:010-68946260
021-54170556
020-81303262
@potentiostats

通常将 i_D 对$\omega^{1/2}$ 作图。它们应该是线性的且该线穿过原点。若偏离这种特征则表示反应受到动力学限制。对从 RRDE 实验中得出的一个最重要的参数就是捕获率，即在圆盘电极上产生的物质 R 和能到达环电极上的物质 R 的比例。这是由 i_R 与 i_D 的比值决定的：

$$N = \frac{|n_R i_R|}{|n_D i_D|}$$

（其中 N 为捕获率，n_R 和 n_D 分别为环电极和圆盘电极上转移的电子数）

捕获率是 RRDE 电极的经验属性，可以通过实验测得。这就需要使环电极处的电流信号最大化来获得更高的捕获率。减小圆盘电极和环电极的间距也是一种提高 RRDE 捕获率的方法。

如果物质 R 较稳定，则 N 值仅取决于电极的几何形状，与浓度、动力学、ω和 i_D 无关。因此，从性能良好的体系中通过试验获得的 N 值可以得到该 RRDE 的经验值 N，它对于不同的实验在该 RRDE 电极上也是适用的。然而，如果 R 不稳定，它可能会在到达环电极前衰变为中间物质，导致得到的 N 较小，那这就取决于浓度，动力学，ω和 i_D。通过比较已知经验值 N 的 RRDE 在不同ω下的实验值 N，可以估算出 R 的衰减速率常数。

小结

RDE 和 RRDE 是用于研究搅拌溶液中反应动力学和机理的流体动力学方法。RDE 使用标准的三电极装置，而 RRDE 需要四电极装置，其中包含两个独立控制的工作电极：环电极和圆盘电极。RDE 无法获得反向扫描的电流信息，而在 RRDE 中增加了环电极就可以获得反向扫描时的电流信息。两台 Squidstat 工作站可以组合为双恒电位仪，使用软件中的 RRDE 实验方法完成 RRDE 测试。在运行 RRDE 时需要注意以下几点：

1. 其中一台 Squidstat 的工作电极接圆盘电极，而另一台的工作电极接环电极；两台设备共用对电极和参比电极；

2. 将两台设备后面的接地 / 浮地开关都拨到 Float 处，使用浮地模式，以避免直流接地回路；

3. 在工作电极 WE 和工作感应线 WES 之间串入一个大小合适的电阻，以减小交流接地环路的影响，如下图所示。注意在这个电阻上产生的电压降应该小于等于 1V。

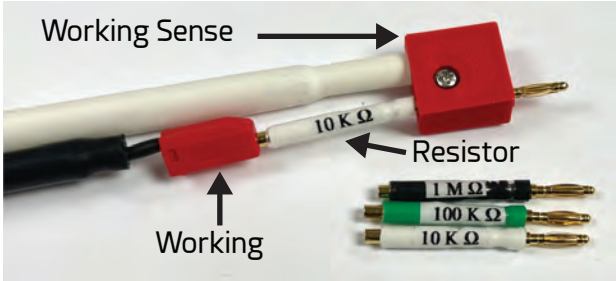


图5：工作电极和工作感应线之间增加一个电阻，抵消交流接地回路的影响。为了便于电极的连接，可从Admiral Instruments获得有内置香蕉引脚的电阻

Making the next generation of electrochemistry instruments truly accessible worldwide
Admiralinstruments.cn
Tel: 010-68946260
021-54170556
020-81303262
@potentiostats