

实验 1 电催化制备氢气实验

1. 实验目的

- (1) 学习三电极体系的实验原理
- (2) 学习旋转圆盘电极测试的实验原理
- (3) 掌握制备纳米催化材料电极的方法
- (4) 学习循环伏安法和有效电化学面积的表征
- (5) 学习电化学阻抗的基本知识及反应内阻的补偿
- (6) 实验测试在碱性电解液中的制氢反应并使用 Tafel 公式作动力学分析

2. 实验原理

(1) 三电极体系

三电极体系的电极连接方式如图 1-1 所示。其中工作电极用于负载我们所研究的催化材料。工作电极上的电势由电化学工作站配合参考电极进行控制，而在该电势下产生的电流由电化学工作站进行测量。参考电极的作用是为整个电化学系统提供一个恒定的电势参考点。在确定这个电势参考点后，电化学工作站通过控制工作电极和参考电极之间的电压来控制工作电极上的电势值。而对电极的作用只是为了用来构成回路。对电极上的电势是不被控制的，因此对电极通常使用电化学不活泼的材料（如铂、石墨等）制成，将其对三电极体系的干扰将至最小。

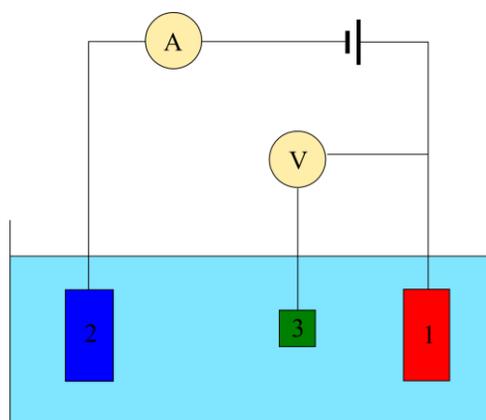


图 1-1 电化学三电极测试体系示意图

1-工作电极 (Working electrode) ; 2-对电极 (Counter electrode) ; 3-参考电极 (Reference electrode)

为什么在电化学研究中需要使用三电极体系而不是大家平时所熟悉的两电极体系？这是因为两电极体系由于缺少参考电极，只能控制工作电极和对电极之间的电压，而无法确定工作电极上的准确电势值。然而研究化学反应的基本方法，是通过控制反应体系的能量观察反应情况的变化。比如在工业催化中，我们通常使用加热升温的方式来获得所需要的催化反应。而在电化学系统中，能量的载体是电子，因此工作电极上的电势值直接决定了每个进入（或流出）工作电极的电子所携带的能量。参考电极的引入，就是为了给工作电极确立一个固定的电势参考点。

(2) 旋转圆盘电极测试法^[1]

旋转电极测试法（图 1-2）的使用是为了在电化学反应中建立严格的传质模型。在旋转圆盘电极测试中，由圆盘状电极旋转造成的层流能够稳定地将电解液带到电极表面，同时远离电极表面的体相电解液也因为由电极旋转造成的对流得到充分的搅拌。由于圆盘电极表面的部分电解液会随着电极一起旋转，这部分电解液在电极所在的参照系中是可以被视为静止的边界层。而电极表面的传质过程则可以通过对这一边界层使用对流扩散方程进行描述，该数学过程及实际应用将在下一个实验中进行学习。

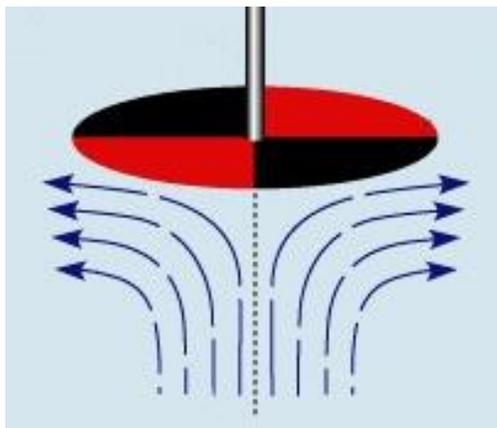


图 1-2 电化学旋转圆盘电极测试法示意图

(3) 循环伏安法^[2]

在循环伏安法（Cyclic Voltammetry）中，工作电极的电势将会在两个不同电势值之间以线性的方式进行来回的扫描变换（图 1-3（左））。所得电流将会被记录，并以电势为横坐标进行作图，称为循环伏安曲线（图 1-3（右））。循环伏安曲线非常直观地体现了工作电极在不同能量状态（电势）下的反应情况（电流）。在一定电势下，正电流峰的出现表示工作电极在该电势下有电子的产生（氧化反应）或者有阴离子吸附（或阳离子脱附），而负电流峰的出现表示工作电极在该电势下有电子的消耗（还原反应）或者阳离子的吸附（或阴离子脱附）。请注意，这里的吸

附/脱附均指的是化学吸附/脱附。同时需要特别注意的是，除了化学过程产生电流之外，物理过程也会在循环伏安曲线中贡献一部分电流。这是因为在工作电极上进行电势扫描的时候，其产生的电场也会因此发生连续变化，从而通过静电力吸引/排斥的电解液离子在电极表面造成物理的吸附与脱附，这个过程可以用平行板电容的充放电模型进行描述：由于电极的电容值 C 为常数，根据电容定义：

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{dQ/dt}{dV/dt} = \frac{i_c}{dV/dt}$$

$$i_c = C \frac{dV}{dt}$$

从而可以看到，由于在循环伏安法中所用到的扫描速率 (dV/dt) 是恒定值，由静电力吸引电解液离子造成的物理电流 i_c 的绝对值是常数。在通过循环伏安曲线分析工作电极的电化学性质时，通常需要将物理电流 i_c 去除。

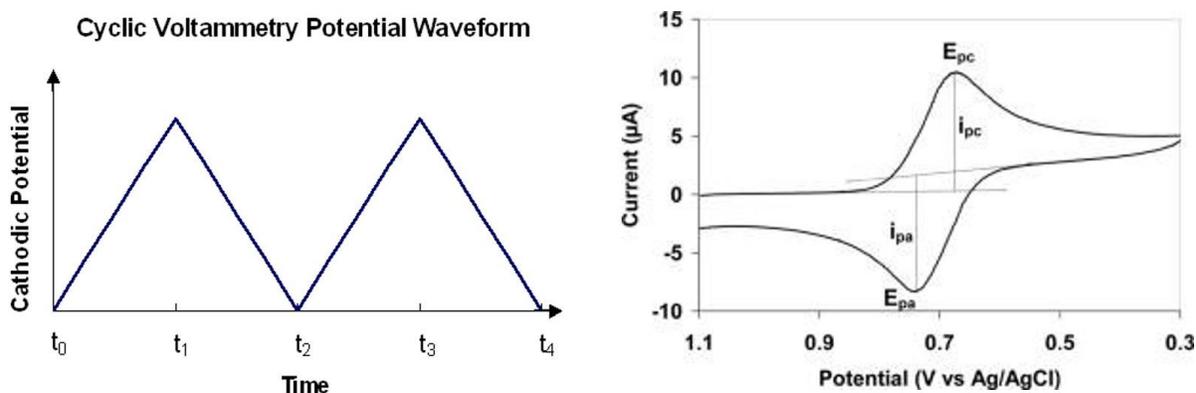


图 1-3 循环伏安法的工作电极电势 (左) 及循环伏安曲线 (右)

(4) H 离子在 Pt 表面的吸附^[3]

在 0.05 到 0.4 V vs. RHE 的电势区间内，电解液中的 H^+ 会在 Pt 金属表面进行化学吸附形成单层覆盖的 H 原子。如图 1-4 在多晶 Pt 金属颗粒表面的循环伏安曲线所示，在该区间内 H^+ 会在不同的吸附电压下在不同晶面上进行化学吸附或脱附。其中在 0.12 V 左右的吸附/脱附过程发生在 (110) 以及更低配位的晶面上，在 0.25 - 0.39 V 左右的吸附/脱附过程则发生在 (100) 晶面上。在 (111) 晶面上发生的吸附/脱附过程以一个宽峰的形式包含在该区间内，由于其信号特征并不明显，较难在循环伏安曲线中观察到其特征。将 0.05 到 0.4 V 区间内的循环伏安曲线进行积分获得电荷转移总数，并减去来自物理电流 i_c 的贡献 (灰色区域)，便可获得 H^+ 在电极表面形成单层吸附/脱附时所需的电荷转移 (斜线区域)。从 H 原子的尺寸可以推出 H^+ 需要转移 210 μC 电荷来形成 1 cm^2 单层 H 原子吸附或脱附。由此可以计算出 Pt 电极在该电化学体系中的有效表面积。

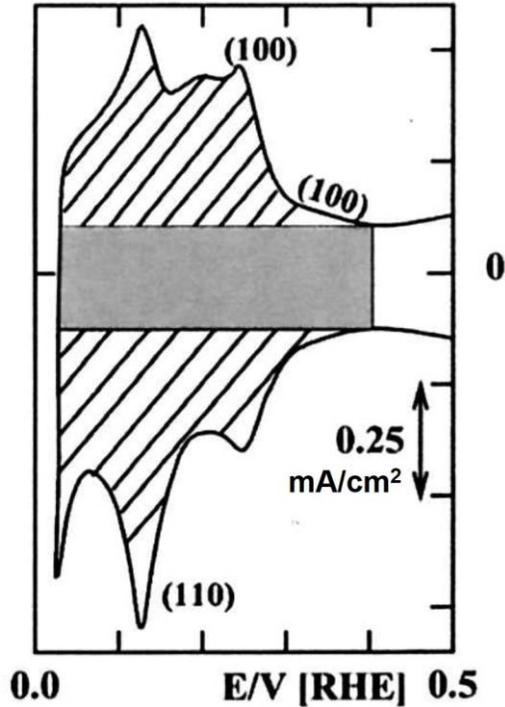


图 1-4 在多晶 Pt 金属颗粒表面的循环伏安曲线。其中灰色区域为来自物理电流 i_c 的贡献，斜线区域则来自 H 离子吸附/脱附的贡献。

(5) 电化学阻抗^[4]

电化学过程的等效电路非常复杂。一般来说，当电极反应只受到动力学限制的时候（不存在传质影响），电极表面的可以用图 1-5 中左图的电路来表示。其中 C_{dl} 主要是电极表面由于静电力吸引电解液离子造成的双电层电容， R_u 是来自电极和电解液本身的电阻，而 R_c 被称为电荷转移电阻。电荷转移电阻是一个等效电阻，它代表的是在电化学反应发生时，电子从一种相转移到另外一种相的难易程度。例如在析氢反应中， R_c 代表了电子从电极转移到 H 离子形成 H 原子中间体的难易程度。 R_c 越大，通常意味着电子转移过程更加困难，该电化学反应发生的阻力（能耗）也就越大。这三个参数的阻抗值可以通过对电极使用一系列频率的交流电压微扰的方式进行测量。将在不同频率下测得阻抗值按虚部为纵坐标，实部为横坐标作图如图 1-5（右）。从图中很容易读出，当交流电频率较高时，电容可视为短路，此时实部数值是 R_u ；交流电频率很低时，电容可视为断路，此时实部数值是 $R_c + R_u$ 。而 C_{dl} 则可以对数据进行拟合而获得。

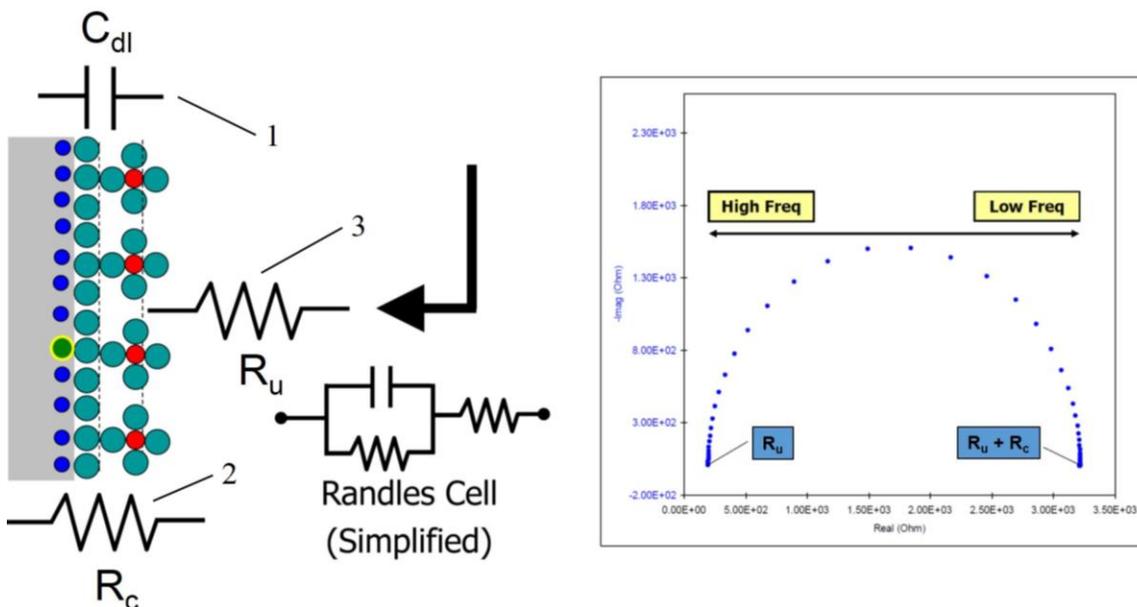


图 1-5 工作电极表面的等效电路（左）及相应的阻抗测量结果示意图（右）

当考虑电极反应的传质影响时，常常在其等效电路里将引入一项额外的被称为 Warburg 阻抗的 W 项，而相应的阻抗测量结果也会发生变化（图 1-6）。 W 主要决定于电极反应的速率和反应物的扩散系数，因此对阻抗测量结果进行拟合获得 W 能进一步增加对电化学反应过程的理解，但在此我们不作过多的深究。

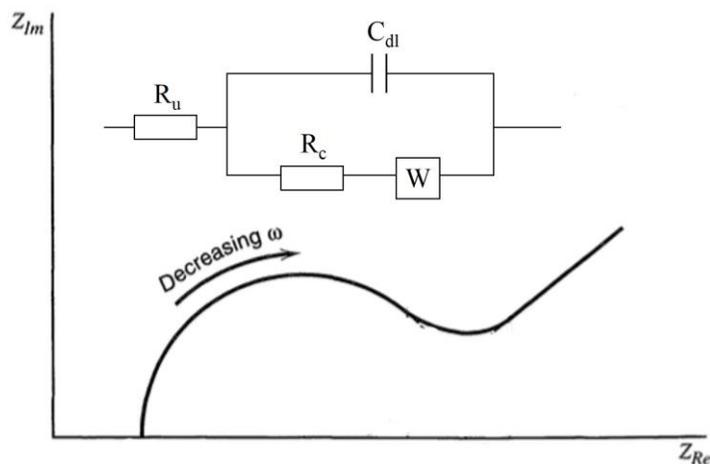


图 1-6 考虑 Warburg 阻抗项的等效电路及相应的阻抗测量结果示意图

(6) Tafel 公式和交换电流^[5,6]

Tafel 公式是电化学动力学中的一个重要公式，它将电极电势（能量）同反应电流（反应活性）进行关联。Tafel 公式最初是来自实验的经验公式，后来得到的理论推导的支持。Tafel 公式可以写

作 $\eta = b * \ln(j/j_0)$, 其中 η 是过电势 (电极电势减去反应热力学平衡电势), b 被称为 Tafel 斜率, j 是反应电流密度, j_0 是所谓的交换电流密度。交换电流指的是在过电势为 0 的情况下, 电极反应在热力学平衡时 (产物至反应物的反应电流等于反应物至产物的反应电流) 的反应电流绝对值。

3. 实验试剂与仪器

(1) 化学试剂

铂碳催化剂(20 wt% Pt)、KOH (99.99% trace metal basis)、Nafion 溶液(5 wt%)、异丙醇(AR), 去离子水。

(2) 测量仪器

电化学工作站、旋转电极、反应器。测定装置如图 1-7 所示。

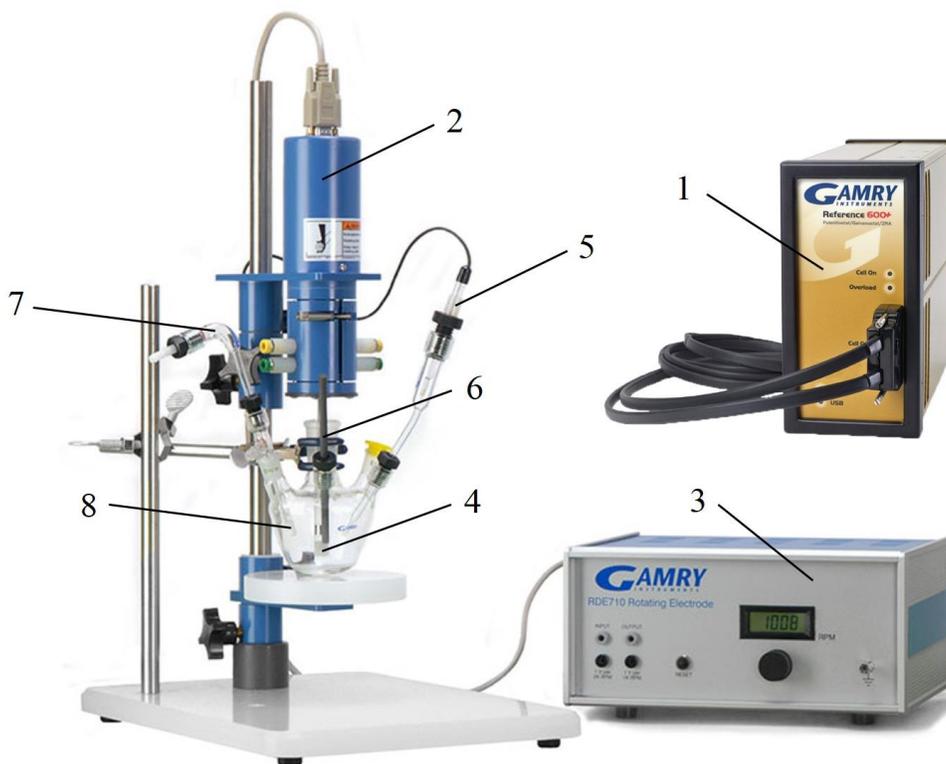


图 1-7 基于旋转电极法的三电极电化学测试装置

1-电化学工作站; 2-高速旋转马达; 3-马达控制器; 4-工作电极; 5-参考电极; 6-对电极; 7-气体进口; 8-玻璃反应器

4. 实验步骤

- (1) 仔细观摩助教示范三电极各部件的组装及使用，并学习电化学工作站和旋转电极的控制和使用。在助教的指导下完成电化学反应器的组装和拆卸。
- (2) 制备催化反应电极和电解液
 - a. 称量 2 mg 铂碳催化剂，置于玻璃瓶中。使用移液枪分别加入 0.3 mL 去离子水、0.7 mL 异丙醇和 20 μL Nafion 溶液，并将获得的悬浊液置于超声波发生器中分散 20 分钟以上。
 - b. 当催化剂在悬浊液中分散完全之后，使用移液枪提取 10 μL 液体，均匀覆盖在玻璃碳电极表面（直径 5 mm），获得约 0.1 mg/cm^2 的催化剂负载量。
 - c. 等待电极在空气中干燥的同时，配制 pH 为 13 的 KOH 溶液 200 mL 作为电解液。
- (3) 有效电化学表面积测量。
 - a. 在助教的指导下组装三电极和旋转电极测试装置，往系统中通入 Ar 作为反应气氛。
 - b. 设置循环伏安的扫描区间设为 0.02 至 1.20 V vs. RHE，扫描速度设为 50 mV/s，采点间隔设为 5 mV。在旋转电极马达控制器中将转速设置为 1600 rpm。
 - c. 待助教检查无误后开始实验。实验进行时仔细观察循环伏安曲线，思考相对应的反应过程，在反应稳定后记录所获得数据。
- (4) 电催化制氢活性的测量。
 - a. 在助教的指导下将系统的反应气氛切换为 H_2 。
 - b. 设置循环伏安的扫描区间设为 0.05 至 -0.10 V vs. RHE，扫描速度设为 10 mV/s，采点间隔设为 1 mV。在旋转电极马达控制器中将转速设置为 1600 rpm。
 - c. 待助教检查无误后开始实验。实验进行时仔细观察循环伏安曲线，思考相对应的反应过程，在反应稳定后记录所获得数据。注意，在采集数据时电极上不应有聚集的气泡。
- (5) 利用电化学阻抗法分析反应界面。
 - a. 使用虚拟电路来模拟图 1-5 中所示的电化学反应界面的等效电路，并进行电化学阻抗的测试及分析。
 - i. 按图 1-8 中所示的方式将虚拟电路的线路板同电化学工作站相连接。
 - ii. 其次，在开路电压下，使用 10 mV 微扰电压，在 20 kHz 到 0.1 Hz 范围内进行阻抗测量。数据点的采集频率设为 10 points/decade。
 - iii. 在获得数据之后，先尝试直接读取等效电阻和电荷转移电阻的阻值。接着，在助教的指导下使用软件严格拟合数据，获得等效电阻和电荷转移电阻的阻值，以及双层电容容量，并同实际原件值进行比较。

- b. 电极等效电阻的测量。在开路电压下，使用 10 mV 微扰电流，在 20 kHz 到 0.1 Hz 范围内进行阻抗测量。在测量结束后根据数据分析计算等效电阻，并同软件自动获得的电阻值进行比较。



图 1-8 虚拟电路的线路板同电化学工作站的连接方式

5. 数据处理

- (1) 有效电化学表面积的计算。将所得数据在 Excel 或者 Origin 中作图。对大约 0.05 至 0.4 V vs. RHE 电势区间内的数据进行积分计算总电荷数。同时估算来自电极电容的电荷数并从总电荷数中减去。最后根据已知在铂金属表面上需要通过 210 μC 电荷来形成 1 cm^2 单层 H 原子吸附（或脱附）来计算电极的有效电化学表面积。
- (2) 使用实验室软件对反应界面分析数据拟合得到等效电阻。
- (3) 计算并绘制内阻补偿后的制氢活性曲线。利用公式 $E_r = E_o - IR$ 计算在不同电流下电极表面的有效电势，并根据所得电势绘制催化材料真实的制氢活性曲线。
- (4) 绘制并分析 Tafel 曲线。将 (1) 与 (3) 中获得的数据根据 Tafel 公式 $\eta = b * \ln(j/j_0)$ 绘制 Tafel 曲线，并外推计算 Tafel 斜率和单位铂金属面积的交换电流密度 j_0 ($\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$)，并同文献中数据^[7]进行比较。

6. 思考题

- (1) 试分析总结可能造成实验结果误差的因素。
- (2) 如何在实验中减少双层电容电荷（电流）的影响？
- (3) 观察在 Ar 氛围下和 H₂ 氛围下制氢反应的起始电势是否一致？如不一致，试分析原因。
- (4) Tafel 曲线为什么是曲线而不是直线？

- (5) 最终所得的 j_0 ($\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$) 跟文献值是否一致? 如不一致, 试通过文献阅读分析原因。
- (6) 阻抗结果图中, 理想的曲线是什么形状的, 为什么?

7. 参考资料

- [1] <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/hydrodynamic-voltammetry>
- [2] <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltammetry-the-principles>
- [3] <http://jes.ecsdl.org/content/145/7/2354.abstract>
- [4] <https://zhuanlan.zhihu.com/p/27297777>
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Tafel_equation
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Exchange_current_density
- [7] <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ee/c3ee00045a#!divAbstract>