

实验 2 燃料电池阳极的氢气反应实验

1. 实验目的

- (1) 学习燃料电池的基本原理
- (2) 深入学习旋转圆盘电极测试的实验原理
- (3) 实验测试在碱性电解液中的氢气氧化反应
- (4) 学习巴特勒-福尔默公式；利用该公式氢气氧化/析出反应的动力学过程进行分析，并将结果同 Tafel 公式分析所得结果进行比较

2. 实验原理

(1) 燃料电池的基本原理

燃料电池是一种通过氧气或者其他氧化剂把燃料中的化学能转换成电能的发电装置，其中最常见燃料为氢气。简单的来说，一个典型的燃料电池由发生氧化反应的阳极，发生还原反应的阴极，和分隔阴阳两极、只能传导离子的离子交换膜构成。当使用氢气为燃料时，阳极发生氢气氧化反应 $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ，阴极发生氧气还原反应 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ （图 1-1）。在这个实验里我们将使用旋转圆盘法研究铂催化剂作为燃料电池阳极的氢气氧化反应。

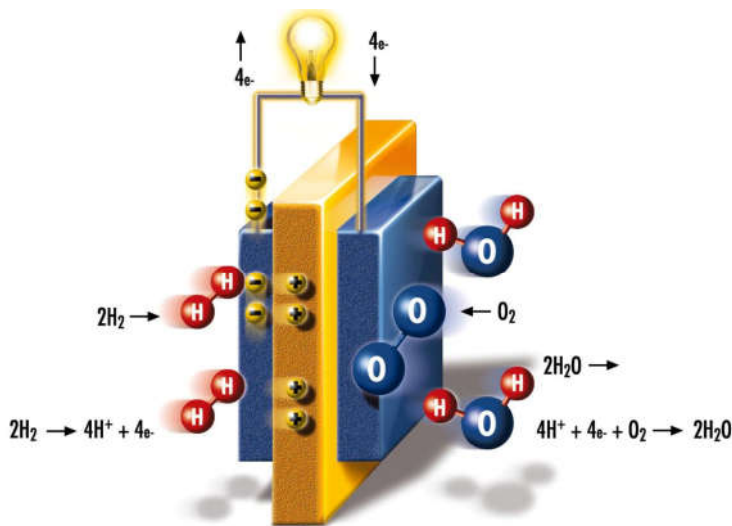


图 1-1 电化学三电极测试体系示意图

(2) 旋转圆盘电极测试法^[1-4]

实验 1 中已经介绍，旋转电极测试法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。由于这个边界层的厚度直接与圆盘的转速相关，所以在已知转速下，电极表面的传质过程则可以很好地通过对这一边界层使用对流扩散方程进行描述。图 1-2 是一个典型的发生在某一转速下旋转圆盘电极上的阳极氧化反应。如图 1-2（左）所示，当电极电势在逐渐升高并越过热力学平衡电势时，阳极电流开始产生并随着电势逐渐升高，最后由于传质限制而达到极限值（图 1-2（右））。

这一极限电流可以对流扩散方程推导得到： $i_d = (0.620)nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C$ ，其中 i_d 为极限电流（A）， n 是电子转移量， F 是法拉第常数（C/mol）， D 是扩散系数（ cm^2/s ）， ω 是圆盘电极转速（rad/s）， ν 粘度（ cm^2/s ）， C 是反应物浓度（ mol/cm^3 ）。这里我们可以看出，在相同的反应条件下 i_d 正比于圆盘转速 ω 的平方根。

从流体扩散方程我们还可以推出实际测量得到的电流值 i 同极限电流 i_d 和只受动力学控制的电流 i_k 的关系（Koutecký-Levich equation）： $1/i = 1/i_d + 1/i_k$ 。由此我们可以通过实际测得的电流曲线和极限电流大小获得只受动力学控制的电流 i_k ，并通过巴特勒-福尔默公式对 i_k 进行分析获取反应的动力学信息。

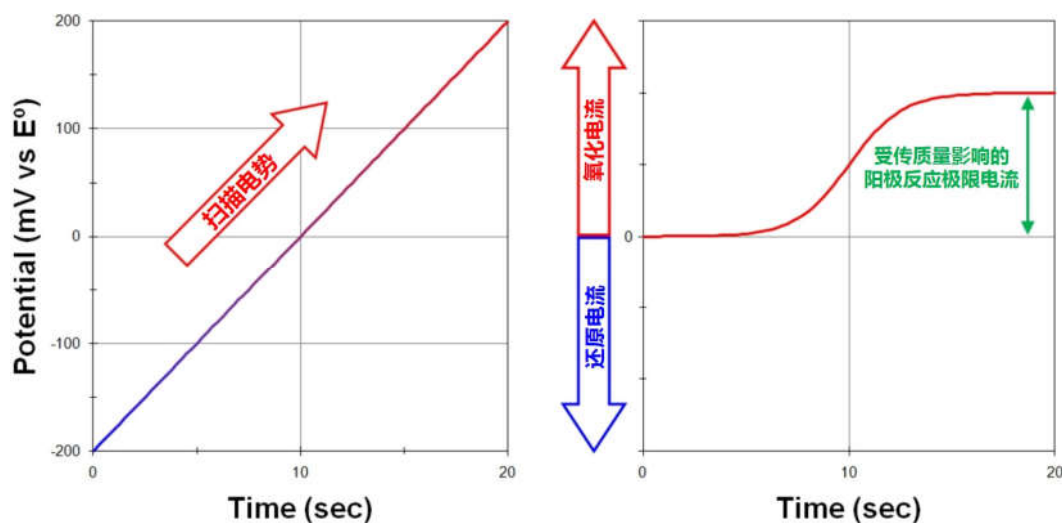


图 1-2 电化学旋转圆盘电极测试法示意图

(3) 巴特勒-福尔默公式^[5]

巴特勒-福尔默公式是一个较 Tafel 公式更为精确地联系电极电势与反应电流的电化学动力学公式。比起 Tafel 公式，巴特勒-福尔默公式同时预测了一对可逆反应（如 $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ）在阳极（如 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ）或者阴极（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ）条件下反应的电势-电流关系。

巴特勒-福尔默公式可以写为

$$i_k = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} \right)$$

其中 i_k 是理想状态下只受动力学控制的反应电流 (A), i_0 是交换电流 (A), η 是过电势 (V), T 是温度 (K), n 是反应电子数, F 是法拉第常数 (C/mol), R 是气体常数, α_a 是阳极电荷转移常数, α_c 是阴极电荷转移常数。电荷转移常数的物理意义是电极表面吸附的双电层改变的反应能垒, 并且 $\alpha_a + \alpha_c = 1$ 。在氢气氧化/还原反应中, $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$ 。从巴特勒-福尔默公式中我们可以看到, 当 $|\eta|$ 特别小时, 可以认为 $i_k = -i_0 \eta (nF/RT)$; 当 η 比较大时, 可以认为 $i_k = i_0 \exp(\alpha_a n F \eta / RT)$, 变换可得 $\eta = (RT/\alpha_a n F) \ln(i/i_0)$, 即 Tafel 公式。所以 Tafel 公式实质上是巴特勒-福尔默公式在较大过电势时的一个近似。因此目前学术界通常认为, 在 $25.7/n$ mV 过电势之内讨论 Tafel 公式是没有意义的。

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%)、无离子水。

(2) 测量仪器

电化学工作站、旋转电极、反应器。测定装置如图 1-3 所示。



图 1-3 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) 穿戴实验服，佩戴防护眼镜。不得穿着裸露足部皮肤的鞋子如凉鞋、拖鞋等进入实验室。不得带入违反实验室安全规范的物品如打火机、食品饮料、锐器等进入实验室。
- (2) 配置 200 mL 0.1 M KOH 溶液作为电解液,在助教的指导下完成电化学反应器的组装，并将助教已经准备好的铂碳电极接入反应器。
- (3) 有效电化学表面积的计算。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。在电化学工作站的控制软件中将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。在旋转电极马达控制器中将转速设置为 1600 rpm。
- (4) 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。
- (5) 电催化氢气氧化活性的测量。在助教的指导下将反应器气氛切换成 H_2 。在电化学工作站的控制软件中将循环伏安的扫描区间设为 -0.1 V 至 0.5 V vs. RHE，扫描速度设为 30 mV/s。将旋转电极马达控制器中将转速设置为 900 rpm。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。当实验完成时，再将转速调节为 1600 rpm，重复实验。

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 $210 \mu\text{C}$ 电荷来形成 1cm^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) 计算并绘制内阻补偿后的氢气氧化/还原活性曲线。利用公式 $V_r = V_o - IR$ 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氢气氧化还原曲线活性曲线。
- (3) 动力学分析。使用巴特勒-福尔默公式对（2）中所获得数据进行分析，计算交换电流。
- (4) 单位面积活度的计算。根据（3）中获得的交换电流值和（1）中获得的有效面积计算单位铂金属面积的交换电流值 $i_0(\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}})$ ，并同文献中数据^[4]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) 最终所得的 $i_0(\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}})$ 跟文献值是否一致？
- (3) 此次实验中所得的 i_0 是否同实验 1 中使用 Tafel 公式所得 i_0 一致？如不一致，试分析原因。

7. 参考资料

- [1] <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/hydrodynamic-voltammetry>
- [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Kouteck%C3%BD-Levich_equation
- [3] https://en.wikipedia.org/wiki/Levich_equation
- [4] <http://pubs.rsc.org/-/content/articlehtml/2014/ee/c3ee43899f#cit34>
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/Butler%E2%80%93Volmer_equation