

《能源材料》教学实验

燃料电池实验指导书



课程老师：沈水云

实验指导老师：殷洁炜

上海交通大学机械与动力工程学院

基础实验与创新实践教学中心

2022年10月

(一) 氧还原催化剂合成实验

一、实验目的

- 1、掌握浸渍还原法制备铂基催化剂的原理；
- 2、按照给定实验条件制备铂基催化剂；
- 3、分析反应路径、反应条件对催化剂性能的影响。

二、实验原理

浸渍法首先将金属前驱体和载体材料溶解或分散在溶剂中得到均匀的浆液，然后加入过量的还原剂，如硼氢化钠、抗坏血酸和水合肼等。接着在某一恒定温度下保持一定的时间就可以获得目标催化剂。浸渍法具有操作及工艺路线设计简单，工艺参数易于控制，易于实现工业化大规模生产等优点，是目前催化剂工业化生产使用最多的一种方法。其合成催化剂所用的载体可以用市售的、已成形的或者规格化的载体，省去了催化剂成型的步骤。同时通过选择适当的载体可以合成具有特殊物理结构特性的催化剂，提高合成灵活性。

本实验采用铂氯酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和乙二醇为合成原料制备高分散的 Pt/C 催化剂，同时以铂氯酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为合成原料制备高分散的 PtCo/C 催化剂。通过不同的反应路径和反应条件，将铂氯酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原成不同类型的铂基氧还原催化剂，催化剂结构和性能发生明显变化。

合成过程反应流程图如下：



图 1 Pt/C 催化剂合成流程图

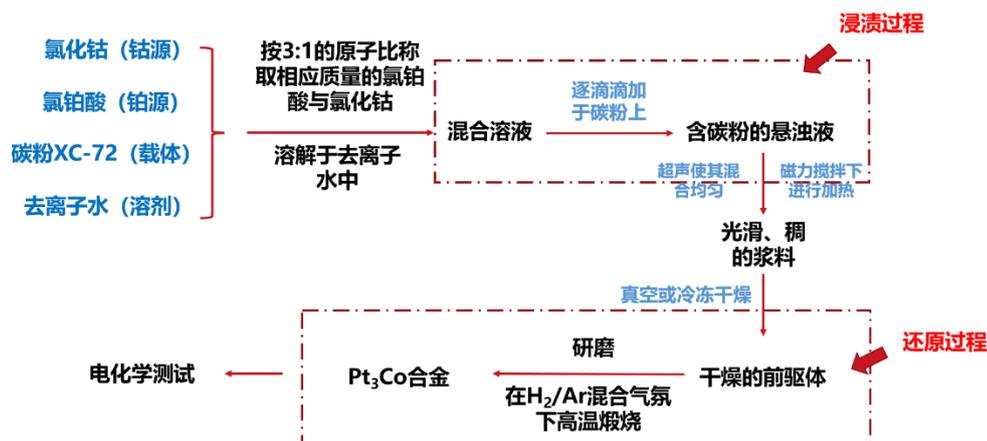


图 2 Pt₃Co 催化剂合成流程图

三、材料及设备仪器

3.1 化学试剂：

H₂PtCl₆ · H₂O、CoCl₂ · 6H₂O、H₂SO₄、乙二醇、XC-72（碳粉）、蒸馏水。

3.2 仪器设备及材料：

磁子，研钵，刚玉舟，管式炉，钥匙，烧杯，滴管，滤纸，漏斗，量筒，真空烘箱，冷冻干燥机，电子天平，控温磁力搅拌器，超声波清洗机，油浴锅，离心机。

四、实验步骤

4.1 铂碳催化剂制备过程：

- 1) 首先将 5mg 氯铂酸和 1mL 1mol/L 的稀硫酸溶液混合，在真空干燥下去除尽可能多的水分。
- 2) 向混合溶液中按 1 比 3 的摩尔比加入还原剂乙二醇，不断搅拌混合。
- 3) 将混合溶液逐滴滴加到碳粉上，获得含碳粉的悬浊液，在装有回流装置的微波炉中不断搅拌，60℃下加热 12h。
- 4) 所得溶液进行油浴处理，在 160° C 持续搅拌下加热 20 小时。将反应冷却至室温，离心收集得到的黑色浆液。
- 5) 过滤后用乙醇及去离子水洗涤多次，烘干得到最终样品。
- 6) 对制备得到的催化剂进行表征分析以观察其微观结构，同时进行电化学测试以观察其性能。

4.2 铂基合金催化剂（以铂钴催化剂为例）制备过程：

- 1) 首先将各金属前驱体即氯化钴、氯铂酸按一定比例称量溶解在溶剂去离子水中，获得前驱体混合溶液。

- 2) 将混合溶液逐滴滴加至碳载体即 XC-72 碳粉上进行浸渍处理，获得含碳粉的悬浮液。
- 3) 将得到的悬浮液超声波分散 30 分钟，使碳载体与前驱体溶液混合均匀。将超声后均匀混合的悬浮液在磁力搅拌下进行加热，以使溶剂蒸发并形成光滑、粘稠的泥浆状浆料。
- 4) 将浆料置于真空干燥箱或冷冻干燥机中在特定温度下进行干燥 12 小时以上，以除去浆料中多余的水分。
- 5) 将干燥后的催化剂前体转移至刚玉舟中，放置于石英两通管内，在 H₂/Ar 的混合气氛下于管式炉中加热至特定温度并保持该温度两小时，高温下退火还原以实现各金属的合金化及催化剂有序结构的产生。
- 6) 通过对制备得到的催化剂进行 x 射线衍射、扫描电镜等表征分析方法以观察其微观结构，同时进行循环伏安测试、线性扫描伏安测试、电化学阻抗测试等电化学测试以观察其催化性能。
- 7) 整理所得电化学测试结果并进行数据处理，结合表征分析结果分析其构效关系，并通过改变实验条件等进一步优化催化剂性能。

五、思考题

1. 在两个制备过程中，氯铂酸的还原反应有何区别？
2. 浸渍还原法的特点及其优劣势？

(二) 氧还原催化剂电化学性能表征

一、实验目的

1. 理解旋转圆盘电极的基本构造及工作原理；
2. 掌握循环伏安法、线性伏安扫描法等电化学性能测试方法；
3. 理解测试数据，掌握提炼分析数据手段。

二、实验原理

2.1 旋转圆盘电极工作原理

为了研究电极表面电流密度的分布情况，同时减少或消除扩散等因素的影响，需要采用高速旋转的电极，由于这种电极的端面像一个盘，被称为旋转圆盘电极（Rotating Disk Electrode, RDE），简称旋盘电极，还叫转盘电极。

旋转圆盘电极的结构是将圆柱电极材料镶嵌在聚四氟乙烯棒中，一端呈圆盘状的平面作为反应面，另一端则连接马达。当电极经马达带动以一定速率旋转时，在电极附近的液体必定会发生流动。（图1）



图1 旋转圆盘电极测试装置

旋转圆盘电极附近的液体处于层流状态时，液体的流动可以分解成三个方向：

- 1) 由于电极旋转而产生的离心力，使液体在径向以 V_r 的速度向外流动；
- 2) 由于液体的粘滞性，在旋转圆盘电极的平面以一定的角速度转动时，液体就要以 V_ϕ 的速度向圆盘的切向流动；

3) 由于电极附近的液体向外流动,使电极中心区的液体压力下降,从而使得电极表面较远的液体以 V_z 的速度向中心流动。

根据流体动力学的计算,可以得出液体处于层流时,上述流动速度的数学表达式为:

$$\begin{aligned} V_r &= r\omega F(a) \\ V_\phi &= r\omega G(a) \\ V_z &= \sqrt{v\omega} H(a) \end{aligned}$$

上三式中, r 是离电极轴心的径向距离, ω 是电极旋转的角速度, v 是液体的运动粘度, $a = (\omega/v)^{1/2} z$, z 是离电极表面的轴向距离。 $F(a)$ 、 $G(a)$ 、 $H(a)$ 分别表示流体离心运动、旋转运动和法向运动。

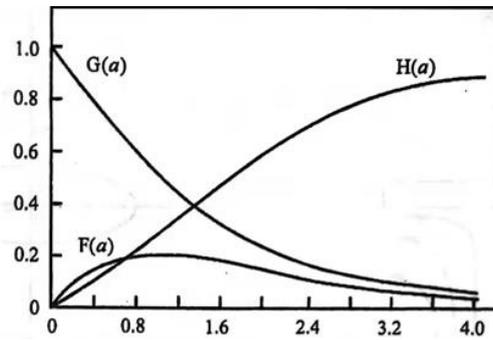


图 2 F、G、H 与 a 的关系

如图 2 所示,当 $a=3.6$ 时, G 值仅及圆盘表面相应数值的 5%,而 H 却达到极大值的 80% 左右,此时该值定为 RDE 的流体动力学边界层厚度。它的物理意义是从该数值起,流体被圆盘携带开始做旋转运动。边界层厚度 δ_{Pr} 表达式为:

$$\delta_{Pr} = 3.6 \sqrt{\frac{v}{\omega}}$$

在柱坐标体系下,由于旋转圆盘电极轴对称性质,流体动力学的对流扩散一般表示式可简化为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - \left(V_r \frac{\partial C}{\partial r} + V_z \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

在稳态下,对流扩散达到平衡,方程可进一步简化成:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} - V_z \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

求解得到 RDE 扩散层厚度为:

$$\delta_d = 1.61 D^{1/3} v^{1/3} \omega^{-1/2}$$

其中 D 为扩散系数, ω 是电极旋转的角速度, v 是液体的运动粘度。

扩散层厚度对电化学测试具有实际的意义,因为浓度变化主要发生在这一区域内,换句话说,由此至圆盘表面将产生浓度梯度,直接影响测试结果。

根据稳态条件下的极限电流密度公式可得极限电流密度为：

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

其中 n 为化学反应转移电子数， F 是法拉第常数。

在旋转圆盘电极表面进行反应时，其表面附近有一层均匀稳定的扩散层，电极上的电流分布也比较均匀和稳定，这是旋转圆盘电极的重要特性。基于这种特性，当旋转圆盘电极作为研究电极时，可以很方便的利用线性电位扫描法测得一定转速下的极化曲线并进行分析。

2.2 电化学性能测试方法

1. 循环伏安法

循环伏安法(Cyclic Voltammetry) 是一种常用的电化学实验方法。该方法以三角形脉冲电压加在工作电极上，得到的电流/电压曲线包括两个分支，如果前半部分电位向阴极方向扫描，电活性物质在电极上还原，产生还原波，那么后半部分电位向阳极方向扫描时，还原产物又会重新在电极上氧化，产生氧化波。因此一次三角波扫描，完成一个还原和氧化过程的循环，其电流/电压曲线称为循环伏安图。(图3)

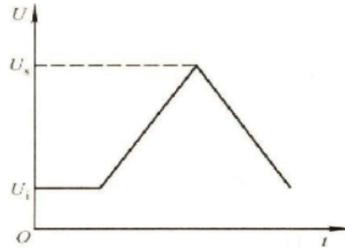


图3 三角电压脉冲

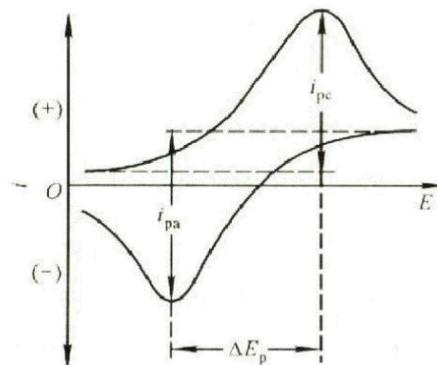


图4 循环伏安图

根据曲线形状可以判断电极上发生的氧化还原反应的可逆程度，是否有中间体、相界吸附或新相形成的可能性，以及偶联化学反应性质等。循环伏安法也常用来测量电极反应参数，判断其控制步骤和反应机理，并观察整个电势扫描范围内可发生哪些氧化还原反应，及这些反应的性质。对于一个新的电化学体系，一般首选的研究方法就是循环伏安法，所以被称之

为“电化学的谱图”。(图 4)

循环伏安法有两个重要的实验参数, 一个是峰电流之比, 即 i_{pc}/i_{pa} , 二是峰电位之差, 即 ΔE_p 。若曲线上下对称, 且

$$i_{pc}/i_{pa} \approx 1$$

则电极反应是可逆或近似可逆的, 反之则电极反应是不可逆的。

$$\Delta E_p \approx \frac{2.303RT}{zF}$$

当电极反应可逆时, E_p 与扫描速度 v 无关, 而 i_p 与扫描速度 v 的平方根成正比。即

$$i_p = 2.69 \times 10^2 z^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} c$$

其中 z 为电子转移数, D 为扩散系数, v 为扫速, c 为浓度。

2. 线性伏安扫描法

目前伏安法多采用由工作电极、对电极和参比电极组成的三电极体系进行测试。其中, 作为一种应用最广泛的伏安分析技术, 线性扫描伏安法通过在工作电极上施加一个线性变化的电压, 实现物质的定性定量分析或机理研究等目的。

旋转圆盘电极测试体系利用电极绕轴的高速旋转, 人为引入对流传质过程, 能显著抑制扩散层厚度, 加快物质的供应速度, 易于建立稳态扩散模式和“S”型伏安图。(图 5)

根据前一个实验中的原理推导可知, 稳态条件下的极限电流密度公式为:

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

其中 n 为化学反应转移电子数, F 是法拉第常数, D 为扩散系数, ω 是电极旋转的角速度, ν 是液体的运动粘度。通过绘制 $j_d - \omega^{1/2}$ 的曲线, 可以近似获得反应体系的扩散系数。

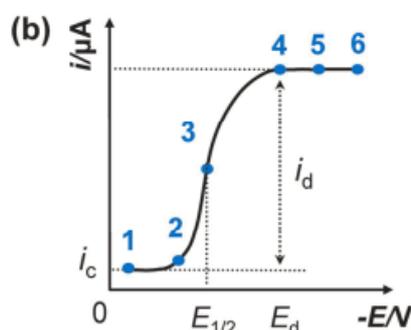


图 5 旋转圆盘电极“S”型伏安图

半波电位是极谱分析中, 待测物质所产生的电解电流为扩散电流一半时所对应工作电极的电位, 称为半波电位, 用 $E_{1/2}$ 表示。半波电位代表指定氧化还原系统之特征性质, 可以用来作为定性分析的依据。

三、实验要求及注意事项

1. 工作电极制备

玻碳电极首先用抛光粉进行抛光，接着在蒸馏水、乙醇和硝酸(1:1)中交替超声。将一定量的 Pt 基催化剂粉末、5-10 μL 的 nafion 溶液和 5-10 μL 超纯水混于小玻璃瓶内，超声 20 min 得到分散液。取 1 μL 左右滴在洁净的玻碳电极表面，自然风干待用。

注意事项：

- ① 制作中应注意正确操作方法，注意安全操作；
- ② 使用移液枪时首先关注移液枪的量程，避免超出量程进行移液操作；
- ③ 移液枪必须直立，防止液体倒流损坏移液枪；
- ④ 分散液超声之前必须进行防水膜密封处理；
- ⑤ 滴电极时应使分散液均匀覆盖在玻碳电极表面；
- ⑥ 若出现分散液逸出玻碳电极导电圆盘区域情况，需用乙醇溶液清洗 2~3 次，并用无尘纸擦拭干净。

2. 参比电极校验

本实验可采用三电极体系对参比电极进行校验。（图 6）

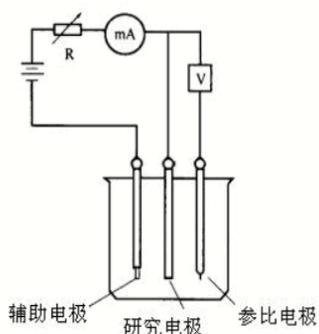


图 6 三电极体系示意图

- 1) 取一个适用于三电极体系的干净的电解池，并在加入适量的 0.1 mol/L HClO_4 溶液；
- 2) 向电解池中通入保护气，充分除去溶液中的 O_2 ，然后向电解池中通入 H_2 保持 15min，直到溶液中的 H_2 达到饱和；
- 3) 向 Pt 片表面通足量的 H_2 ，使其达到标准可逆氢电极所需要的条件，并将其同时作为参比电极和对电极使用，以饱和甘汞电极作为工作电极，并将各电极在电化学工作站上连接好；
- 4) 在室温下对该体系下的开路电压进行测量，所记录得到的稳定数值即是饱和甘汞电极相对可逆氢电极的电位。

3、RDE 性能测试

本实验同样采用三电极体系进行性能测试。

- 1) 取一个适用于三电极体系的干净的电解池，并在加入适量的 0.1 mol/L HClO₄ 溶液；
- 2) 向电解池中通入 O₂ 保持 10min，直到溶液中的 O₂ 达到饱和；
- 3) 将 S₁ 与 W₁ 接口短接（绿色与黄色），与 R₁ 接口（蓝色）和 C₁ 接口（红色）共同构成三电极体系，并安放好辅助电极与参比电极，将线路连接完整。
- 4) 将已自然风干的玻碳电极接在旋转圆盘系统上，调整圆盘高度，使玻碳电极浸没在电解池中。
- 5) 打开电化学工作站，选择独立模式，在测量界面上打开新实验模块，选择循环伏安法(CV)和线性扫掠法(LSV)实验，设置扫描速率和初末电位，点击开始即可进行数据采集。
- 6) 选择分析界面，点击测试数据可以看到完整的拟合曲线和数据点，将数据点以 Excel 或 TXT 形式进行储存，在实验报告中进行图像处理。
- 7) 关闭实验仪器，整理桌面。

注意事项：

- ① 搭建三电极体系时注意接线方法，避免错接损坏电极；
- ② 更换玻碳电极时，需要使旋转圆盘电极完全停止旋转后再进行；
- ③ 通气体时应缓慢调节通气速率，避免气流过大吹飞 HClO₄ 溶液。

四、实验设备及测试仪表

电子分析天平、1 μL/5 μL/10 μL 移液枪、超声波清洗装置、旋转圆盘系统、玻碳电极、电化学工作站、拓赫烘箱 202-05、氧气/氢气/氮气。

五、实验数据计算与整理

1. 绘制 Pt 基催化剂的循环伏安图，并给出电化学活性面积大小（ECSA）。例图 7、8：

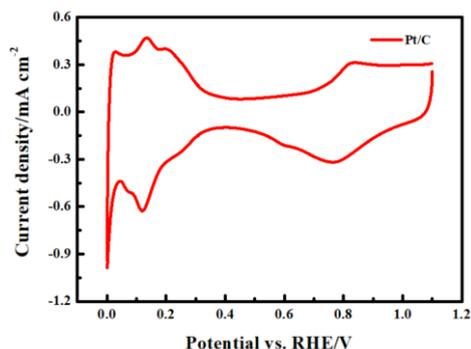
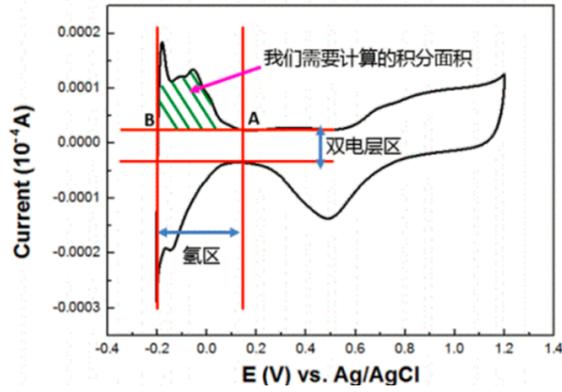


图 7 实测 Pt 基催化剂循环伏安图



$$ECSA = \frac{S_H / V}{0.21(mC \cdot cm^{-2}) \cdot M_{Pt}}$$

S_H : 峰面积
 V : 扫速
 $mC \cdot cm^{-2}$: 毫库伦每平方厘米
 M_{Pt} : Pt 的质量, 单位 g

图 8 催化剂电化学活性面积计算示意图

2. 绘制 Pt 基催化剂在转速为 100, 400, 900, 1600 rad/s 时的线性伏安扫描图 (给出一组即可), 给出半波电位和极限电流密度。例图 9:

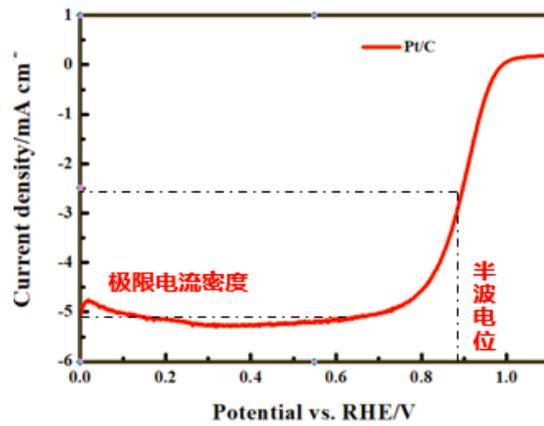


图 9 实测 Pt 基催化剂 1600 rad/s 线性伏安图

六、思考题

1. 解释三电极体系中“三电极两回路”以及什么是旋转环盘电极?
2. 氧还原电催化剂的性能与哪些因素相关, 相关提高策略有哪些?

班级：

姓名：

学号：

分数：

实验报告

氧还原催化剂合成及电化学性能表征

1. 实验数据记录

实验温度：

实验气体：

玻碳电极中心直径：

2. 根据采集的数据，绘制循环伏安图，并分析电化学活性面积大小。

3. 绘制不同催化剂在转速为 100, 400, 900, 1600 rad/s 时的线性伏安扫描图（给出一组即可），并在图中标出其半波电位和极限电流密度。

4. 思考题

- 1) 在实验一不同的制备过程中，氯铂酸的还原反应有何区别？
- 2) 实验一中浸渍还原法的特点及其优劣？
- 3) 解释三电极体系中“三电极两回路”以及什么是旋转环盘电极？
- 4) 氧还原电催化剂的性能与哪些因素相关，相关提高策略有哪些？