



Pt 电极上 CO₂ 水解析氢反应的研究

廉颖¹, 沙作良¹, 陈兢鸷²

(1. 天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457;
2. 日本福井大学物理工学部, 福井 910-0017)

摘要: 利用循环伏安法, 研究了 CO₂-H₂O 体系在 Pt 电极上的析氢反应, 与单纯析氢反应相比, 还原峰电位发生负偏移, 还原峰电位为 -0.5 V. 并通过计算, 得出在 pH = 4 附近 CO₂ 扩散系数 $D_{\text{CO}_2} = 3.02 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, H⁺ 扩散系数 $D_{\text{H}^+} = 4.93 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 电极表面的反应层厚度 $\mu = \sqrt{D_{\text{H}^+} / (k_b c_{\text{HCO}_3}^0)}$ 及 H⁺ 的浓度分布函数 $c_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+}^0 [1 - \exp\{-x\sqrt{k_b c_{\text{HCO}_3}^0 / D_{\text{H}^+}}\}]$. 为电流法测定 CO₂ 气体浓度的方法提供了基础参考数据.

关键词: 二氧化碳; 循环伏安法; 前置化学反应; 析氢反应; 反应层

中图分类号: TQ150.1 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2012)04-0044-04

Hydrogen Evolution Reaction in CO₂ Solution on Pt Electrode

LIAN Ying¹, SHA Zuoliang¹, CHEN Jingyuan²

(1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resource and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Department of Applied Physics, University of Fukui, Fukui-shi 910-8507, Japan)

Abstract: The research used cyclic voltammetry to obtain stable voltammograms of HER in CO₂-H₂O system on Pt electrode. Compared with the voltammograms of HER in HCl-H₂O system, the reductive potential ($E_{\text{pc}} = -0.5$) shows negative shift. The diffusion coefficient of H⁺, CO₂, the width of reaction layer and the function of concentration distribution of CO₂ were calculated. The values are $D_{\text{CO}_2} = 3.02 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{H}^+} = 4.93 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $\mu = \sqrt{D_{\text{H}^+} / (k_b c_{\text{HCO}_3}^0)}$, $c_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+}^0 [1 - \exp\{-x\sqrt{k_b c_{\text{HCO}_3}^0 / D_{\text{H}^+}}\}]$, respectively. These parameters are of fundamental significance in using electrochemical technology to detect CO₂.

Key words: carbon dioxide; cyclic voltammetry; prior chemical reaction; hydrogen evolution; reaction layer

二氧化碳(CO₂)化学性质非常稳定,在大气中的滞留时间(寿命)可达几十年或上百年,空气中含有微量的CO₂(约占0.039%),它是影响地球辐射平衡的主要温室气体,也是《京都议定书》规定的需要减排的温室气体之一.大气CO₂浓度升高将导致全球气候变暖、海水酸化、区域降水分布不均、土壤水分状况混乱,将波及到植被分布、生物生产力改变以及植物生长规律发生变化等问题^[1].大气CO₂浓度日益增大,已经一定程度地破坏了人们的生活环境,因此对CO₂含量进行定量的检测与控制已成为一项极具实际意义的任务.

近年来电流型传感器因具有高灵敏度、响应时间

迅速、操作简易等特点而备受关注.然而,对于稳定的CO₂气体,欲在电极上直接还原获取定量的电流信号在动力学上是困难的,即使使用高效电催化剂,也只有极化到足够负的电位区才能使CO₂发生电还原^[2].为此,在水溶液体系,为避开阴极析氢的干扰,只能寻找间接的反应途径来获得与CO₂浓度相关的电流信号;或者采用质子惰性的非水溶剂取代水溶剂.目前国内的研究^[3-5]大多集中在非水溶剂如二甲亚砜(DMSO)、乙腈中CO₂的定量还原.本文侧重研究水溶液体系在CO₂解离影响下阴极析氢反应的循环伏安曲线的特性,寻找析氢电流与CO₂浓度的相关性.

收稿日期: 2011-12-14; 修回日期: 2012-03-06

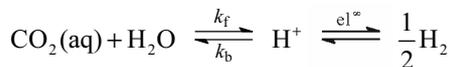
作者简介: 廉颖(1986—),女,河北唐山人,硕士研究生;通信作者:沙作良,教授, zsha@tust.edu.cn.

1 实验

1.1 实验原理

循环伏安法(cyclic voltammetry)是一种常用的电化学研究方法. 该方法控制电极电势以不同的速率, 随时间以三角波形一次或多次反复扫描, 电势范围是使电极上能交替发生不同的还原和氧化反应, 并记录电流-电势曲线, 常用来测量电极反应参数, 判断其控制步骤和反应机理. 在电极表面进行的析氢反应(hydrogen evolution reaction) $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ 是电极反应中最基本的反应, 已被学者们广泛研究. 大量文献^[6-8]曾报道过贵金属 Pt 具有优异的电催化活性, 其氢超电势低, 同时常温常压在水溶液中 Pt 电极上 CO₂ 的还原反应不发生. 所以本文中使用的直径为 1.6 mm Pt 电极.

将 CO₂ 气体与析氢反应联系起来, 需要引入前置化学反应的概念. 在给定的电位区域内, 溶液中的反应物的主要存在形式 M 不能直接进行电极反应, 必须通过化学转化步骤生成活性物质 O 才能进行电荷传递反应生成 R. 即:



CO₂ 气体溶于水, 生成碳酸, 碳酸解离出氢离子, 使水溶液的 pH 降低. 外加线性扫描电压, 氢离子在电极表面被还原成氢气, 电流值与氢离子浓度成正比, 进而电流值与 CO₂ 浓度有相关性(k_f, k_b 表示解离的正逆反应速率常数, e^- 表示电极的反应速率远大于前行化学反应速率). CO₂ 的解离是可逆反应, H⁺ 的还原是电极反应. 这种受化学反应速率控制的电极反应过程, 因电流的性质与化学反应动力学过程有关, 又称为动力电流, 相应的伏安曲线称为动力波. 处理动力学电流利用近似法, 在扩散层与电极表面之间引入了反应层的概念, 反应层示意图见图 1.

反应层是由 Brdicka 和 Wiesner 提出的, 包含以下要点^[9]:

- (1) 化学反应仅仅发生在紧靠电极表面的一薄层溶液中, 该层溶液称为反应层;
- (2) 反应层的厚度 μ 很小, 其值决定于化学反应速率和电活性物质的扩散系数;
- (3) 反应层内, 化学反应所产生的活性物质 O

都能在电极上还原, 并可以从化学反应得到补充, 其浓度受化学反应速率的控制.

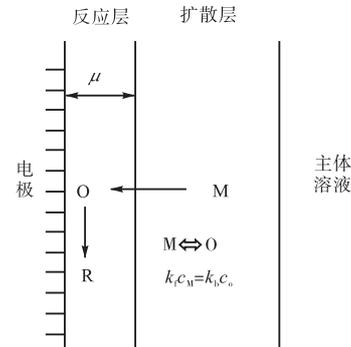


图 1 反应层示意图
Fig. 1 Reaction layer

1.2 试剂与仪器

CO₂ 气体, 纯度 98%; KCl, 分析纯; 质量分数 40% 的浓盐酸.

HECS-1112 型恒电位仪; MP225 型 pH 计; 采用 Pt 圆盘电极作为工作电极, Pt 螺圈电极作为对电极, 实验室制备的 Ag/AgCl 电极为参比电极的三电极体系进行电化学行为的研究.

1.3 实验方法

配制 0.5 mol/L KCl 溶液作为支持电解质. 分别用 HCl、CO₂ 调节其 pH, 得到 4 组 pH 不同的 HCl-KCl 溶液和 CO₂-KCl 溶液. 由于 CO₂ 溶解度的限制, pH 最低能达到 3.7; pH 过高, 将会导致 H⁺ 浓度过低, 电极反应难以发生. 待测溶液反应前需要通 N₂ 除氧 10 min 左右, 实验设定扫描电位范围为 +0.23 ~ -0.7 V (相对于 Ag/AgCl 电极), 用电化学工作站测定循环伏安曲线, 灵敏度为 10 μA. 工作电极用砂纸打磨, 然后分别使用蒸馏水、丙酮和蒸馏水进行超声清洗, 晾干备用; 铂丝电极分别用稀硝酸和蒸馏水进行超声清洗, 晾干备用.

2 结果与讨论

2.1 单纯析氢反应的伏安特性

关于 H₂ 的电极反应的研究很多, 但对于低浓度条件下单纯的 H⁺ 还原析氢反应研究很少. 本实验测试了 pH = 3.85 条件下 HCl 溶液的伏安特性曲线, 结果如图 2 所示. 读取每个扫描速率下的还原峰电流值, 绘制峰电流和扫描速率的二次方根的关系曲线, 如图 3 所示.

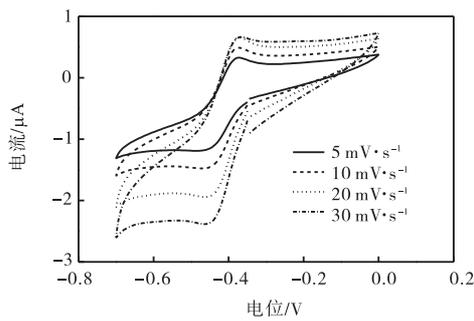


图2 pH = 3.85 的 HCl 溶液在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 2 Voltammograms of the HCl solution (pH = 3.85) at different scan-rates

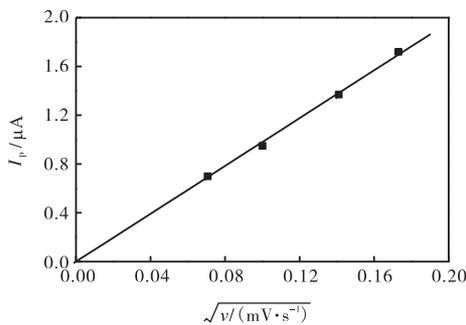


图3 pH = 3.85 的 HCl 溶液还原峰电流与扫描速率二次方根之间的关系

Fig. 3 Anodic peak current of voltammograms of the HCl solution (pH=3.85) against squareroots of scan-rates

由图 2 可知,析氢反应是个可逆电极反应.判断依据是还原峰和氧化峰的电位差约为 59 mV,且氧化峰电流与还原峰电流之比的绝对值等于 1.

对于一个可逆电极反应,物质的传输过程是整个电极反应的控制步骤,扫描速率二次方根成线性关系^[10].从图 3 可知,峰电流 I_p 与扫描速率的二次方根成正比.

根据 Randles 提出的线性扫描可逆波方程式^[11],峰电流 I_p 的计算式为

$$I_p = KnFAc\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2}v^{1/2}D^{1/2} \quad (1)$$

式中: K 为常数, $K = 0.4463$; n 为电子转移数; F 为法拉第常数; A 为电极表面积; c 为反应物浓度.从图 3 可知,直线的斜率即为 $I_p/v^{1/2}$, F 、 A 、 c 、 n 均为已知数,将其代入式(1),可求得 HCl 溶液中 H^+ 的扩散系数 $D = 8 \times 10^{-9} m^2/s$.

2.2 前置化学反应影响下析氢反应循环伏安特性

CO_2 溶于水生成 H_2CO_3 , 碳酸解离生成 H^+ . 但在实际的反应过程中,生成的 H_2CO_3 大部分逆反应重新生成 CO_2 , 另一部分解离成 H^+ , 真正以碳酸形式

存在的量非常微小.所以本文中用一步反应 $CO_2(aq) + H_2O \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} H^+ + HCO_3^-$ 来表示.

向 KCl 溶液中通 CO_2 45 min,使其充分溶解到达饱和状态.测得 $pH = 3.85$,对其进行线性扫描,其循环伏安曲线如图 4 所示.

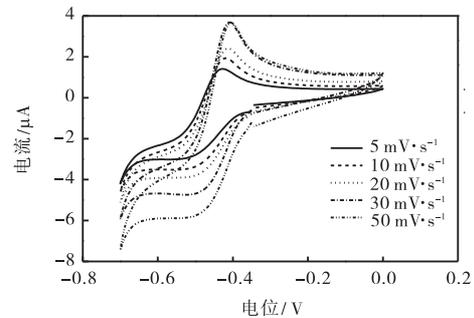


图4 pH = 3.85 的 CO_2 溶液在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 4 Voltammograms of the CO_2 solution (pH = 3.85) at different scan-rates

从图 4 可知, CO_2 水溶液中,在单纯的析氢电位偏负的位置出现了还原峰,由于 CO_2 自身的氧化还原反应在水溶液中很难发生,可确定仍是 H^+ 的还原峰,还原峰电位值为 $-0.5 V$.发生偏移的原因是由于电极表面的组成发生了变化.将图 2 与图 4 进行比较可知,在相同的扫描速率下 CO_2 溶液峰电流值显著地大于 HCl 溶液的电流值.

控制向溶液中通 CO_2 的时间,可得到不同 pH 的溶液(见表 1).

表 1 不同浓度的 CO_2 溶液组分及对应的极限电流

Tab. 1 Date list of limit current and species concentration

pH	$c(CO_2)/(mol \cdot L^{-1})$	$c(HCO_3^-)/(mol \cdot L^{-1})$	$I_k/\mu A$
4.07	0.017	0.9×10^{-4}	1.73
3.96	0.027	1.0×10^{-4}	2.39
3.92	0.032	1.2×10^{-4}	3.08
3.85	0.039	1.4×10^{-4}	3.44

重复上述过程,对其进行线性扫描,得到相应的循环伏安曲线,绘制峰电流与扫描速率二次方根的关系曲线,如图 5 所示.对曲线进行拟合,方程式为 $I_p = Ae^{-v} + I_k$.当峰电流趋向无穷大时所对应的电流值为极限电流 I_k ,读取 I_k 值列于表 1 中.图 5 中 $pH = 4.07$ 的 CO_2 溶液中由于溶解的 CO_2 浓度低,仅在低扫描速率下电流值便达到极限状态,电流值不再随扫描速率的增大而增加.

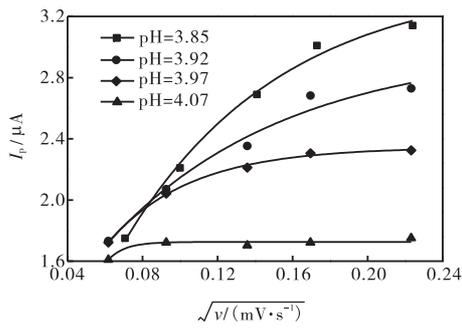


图5 不同浓度CO₂溶液的伏安曲线对应的峰电流与扫描速率二次方根之间的关系

Fig. 5 Anodic peak currents of voltammograms against squareroots of the scan-rates under different concentration of CO₂ solution

对于这种平面电极上进行的伴有前置化学反应的电极反应过程,组分H⁺在电极上还原所引起的极限电流为

$$I_k = nFD_{H^+} \left(\frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} \right)_{x=0} = nFD_{H^+}^{\frac{1}{2}} (k_b c_{HCO_3^-}^0)^{\frac{1}{2}} c_{H^+}^0 \quad (2)$$

式中: I_k 为极限电流; n 为转移电子数; F 为法拉第常数; k_b 为逆反应速率常数. 以上物理量及碳酸氢根离子、氢离子浓度均为已知,代入式(2)可求得伴有前置化学反应的析氢反应的H⁺扩散系数,结果见表2.

表2 CO₂水溶液中H⁺扩散系数

Tab. 2 Diffusion coefficient of H⁺ in CO₂ solution

pH	D _{H⁺} / (m ² ·s ⁻¹)
4.07	4.13 × 10 ⁻⁹
3.96	5.74 × 10 ⁻⁹
3.92	5.52 × 10 ⁻⁹
3.85	4.34 × 10 ⁻⁹
\bar{D}_{H^+}	4.93 × 10 ⁻⁹

由表2可知,二氧化碳水溶液中H⁺扩散系数小于HCl溶液,且H⁺和CO₂的浓度对其影响不大,可将其近似为一固定值.进而根据稳态条件下电极表面H⁺扩散方程:

$$D_{H^+} \left(\frac{\partial^2 c_{H^+}}{\partial x^2} \right) + k_f c_{CO_2} - k_b c_{H^+} c_{HCO_3^-} = 0 \quad (3)$$

查文献[12]得到 k_f = 0.035 8 s⁻¹, k_b = 2.67 × 10⁴ L/(mol·s),由于k_b ≥ k_f,式(3)可改写成

$$D_{H^+} \left(\frac{\partial^2 c_{H^+}}{\partial x^2} \right) + k_f c_{CO_2}^0 - k_b c_{H^+} c_{HCO_3^-}^0 = 0 \quad (4)$$

边界条件如下:

$$\begin{cases} x=0, c_{H^+} = 0 \\ x \rightarrow \infty, c_{H^+} = c_{H^+}^0 = \frac{k_f c_{CO_2}^0}{k_b c_{HCO_3^-}^0} \end{cases}$$

解式(4)可得到电极表面层H⁺的分布公式如下(x表示距离电极表面的距离):

$$c_{H^+} = c_{H^+}^0 [1 - \exp\{-x \sqrt{\frac{k_b c_{HCO_3^-}^0}{D_{H^+}}}\}] \quad (5)$$

其中反应层的厚度为

$$\mu = \sqrt{\frac{D_{H^+}}{k_b c_{HCO_3^-}^0}}$$

另一方面,电极反应所需的H⁺是由CO₂供给的,极限电流也可以写成式(6):

$$I_k = 4nFAD_{CO_2} c_{CO_2}^0 r_0 \quad (6)$$

式中, r₀ 表示电极的半径.

根据极限电流及其他相关数据可以计算出CO₂气体在水中扩散系数,结果见表3.

表3 CO₂气体在水中扩散系数

Tab. 3 Diffusion coefficient of CO₂ in aqueous solution

I _k / μA	D _{CO₂} / (m ² ·s ⁻¹)
1.73	3.26 × 10 ⁻¹⁰
2.39	2.84 × 10 ⁻¹⁰
3.08	3.14 × 10 ⁻¹⁰
3.44	2.85 × 10 ⁻¹⁰
\bar{D}_{CO_2}	3.02 × 10 ⁻¹⁰

3 结论

HCl溶液中的析氢反应为可逆电极反应过程,受反应物质H⁺扩散速率控制.CO₂溶液的析氢反应过程受前行化学反应速率和扩散速率的共同影响.通过计算得出在pH=4的CO₂溶液中,CO₂扩散系数D_{CO₂} = 3.02 × 10⁻¹⁰ m²/s, H⁺扩散系数D_{H⁺} = 4.93 × 10⁻⁹ m²/s,电极表面的反应层厚度 μ = √(D_{H⁺} / (k_b c_{HCO₃⁻}⁰)) 及H⁺的浓度分布函数 c_{H⁺} = c_{H⁺}⁰ [1 - exp{-x √(k_b c_{HCO₃⁻}⁰ / D_{H⁺})}]. 这些数据为电流法测定CO₂气体浓度的研究提供了基础数据.

(下转第56页)