

RDE 测试 SOP (2020.06.24)

目录:

- 一、 电解池酸洗及清洗
- 二、 工作电极准备
 - 2.1 催化剂称量
 - 2.2 电极抛光
 - 2.3 配制 ink 与电极制作
- 三、 RDE 测试

一、 电解池酸洗及清洗

在酸柜中进行操作需要佩戴耐酸围裙、护目镜、防护面罩、防酸手套（蓝色），并保持通风橱工作状态为“on”

1. 配制混酸（浓 HNO_3 : 浓 H_2SO_4 , 1:1, v/v）时先将 HNO_3 倒入 1# 5 L 干燥大烧杯，随后缓慢倒入 H_2SO_4 ，边加边缓慢摇晃（会放热并产生酸雾），混合完成静置降温
2. 将盐桥、聚四氟塞子、鼓泡器、电解池、聚四氟盖子依次放入 2# 5 L 干燥大烧杯，将混酸缓缓倒入，液面没过电解池，赶气泡，浸泡过夜
3. 小心地将浸泡电解池的混酸倒入 1# 大烧杯中，将电解池等拿出放入二次容器，将剩余酸倒入 1# 烧杯，然后小心地将 1# 烧杯中的混酸转移到棕色大试剂瓶，盖子轻盖勿拧紧

备注：首次使用需配置混酸，后续处理使用之前配制好的混酸（棕色大试剂瓶）即可

以下操作每次接触电解池需换新手套

4. 将电解池等依次用纯水冲洗后，放入 3# 5 L 干燥大烧杯中，加超纯水没过电解池，倾斜放出气泡，盖上玻璃板，面板温度约 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ，水煮 2 h，可根据沸腾情况调节温度
5. 2 h 后换水，换水时佩戴隔热手套，玻璃板内部朝上放置于吸水棉布上，缓慢将热水倒入水池（同时开冷水，防止烫坏管道），小心倾倒防止电解池碰撞损坏，剩余少量水时即可加水，赶气泡，盖玻璃板，煮沸。煮沸过程重复约 4-5 次，最后一次煮完换水后盖上玻璃板静置浸泡

二、 工作电极准备

2.1 催化剂称量

1. 取白色小瓶，瓶盖扣放于无尘纸上，于瓶盖上记录下样品名、日期及空瓶除静电后质量 M_1
2. 打开催化剂样品瓶，瓶盖扣放于无尘纸上，除静电（瓶口四周，瓶里外），手指弹拨称取 $\sim 1\text{ mg}$ 样品（勿使用称量纸、钥匙），记录质量 M_2
3. 计算并记录样品质量 $M_3 = M_1 - M_2$

备注：静电枪使用时缓慢按下抬起，尽量避免声响

2.2 电极抛光

1. 抛光布粘在玻璃板上，以超纯水冲洗润湿； Al_2O_3 抛光液摇匀，滴加 4-5 滴于抛光布
2. 电极表面用无尘纸擦拭后在抛光液边缘处润湿，于抛光液中间位置画“8”字磨 20 圈，依次转 $90^\circ \times 3$ ，8 字磨 20 圈，注意转动时须保证电极不接触空气，不要使电极表面离开抛光布。磨电极时手勿碰触聚四氟前端
3. 保持电极表面被抛光液润湿，缓慢拿起电极，使用洗瓶以超纯水将其冲洗干净（形成薄层水膜），最后超纯水覆盖电极表面，使电极隔绝空气，电极立于桌面
4. 使用完毕后，抛光布上 Al_2O_3 抛光液用超纯水冲洗干净，晾干后放入柜体内防尘保存

2.3 配置 ink 与电极制作

1. 取干净小瓶，装超纯水备用；准备好移液枪及枪头；使用大流量 N_2 从下至上将玻碳电极吹干，最后保持电极表面吸附 N_2 ，打开 N_2 时勿朝向电极。如吹干后电极表面留有水渍，则需重磨电极
2. 使用移液枪将超纯水 V ($V = 2 \times M_3\text{ ml}$ ，即 ink 浓度 $0.5\text{ mg/mL} - 20\% \text{ Pt/C}$) 加入装有称量好的催化剂的小瓶，超声分散，功率 $\sim 80\%$ ，温度 $\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ ，超声时间不宜过长。样品分散为纳米片，震荡时可观察到小纳米片在瓶壁滑落，无颗粒存在
3. 边超声边手混匀同时使用移液枪吸取 $20\text{ }\mu\text{L}$ ink，取液时使枪头位于 ink 中心位置

4. 滴电极时移液枪头勿碰触电极表面，先滴少量后全部滴下，使 ink 覆盖电极的玻璃碳部分。轻敲电极使 ink 完全浸润玻璃碳电极表面。将滴好的电极至于电极底座，盖上小瓶静置干燥过夜（可垫铝箔研究不同干燥情况影响），记录温度、湿度。洗瓶及小瓶内超纯水倒掉

备注：夏季干燥期间保持空调开启，维持相对稳定的温度、湿度

三、 RDE 测试

1. 检查 N₂\O₂\H₂ 瓶，确保测试过程中气体供应。打开 O₂/H₂ 瓶减压阀。
2. 电解池再次煮沸处理：将浸泡电解池的大烧杯内纯水倒掉，换新的超纯水，加热面板温度约 400 °C,煮沸 1.5 h
3. 工作电极准备：将盖住工作电极的小瓶拿开，提前晾干电极
4. 配制电解液：将电解液专用塑料瓶瓶盖扣放于实验台无尘纸上，天平 (0.01 g 精度) 铺放无尘纸，将电解液空瓶放上后清零，直接倒入一定质量 (3.59g) 高氯酸 (sigma 70%) 溶液 (注意勿使瓶口互相接触)，按比例倒入相应质量超纯水 (247.85g, 电解液浓度 0.1 mol/L)，摇匀后拧紧瓶盖备用。
5. 电解池即将煮好时，将配置好的电解液倒入小玻璃瓶中备用 (注意勿使瓶口互相接触)，电解液塑料瓶及玻璃小瓶瓶盖扣于瓶上，无需拧紧。将 RDE 防尘罩及塑料罩取下，电解池位置铺垫无尘纸，将参比电极处垫板准备好。电解池煮好后，佩戴隔热手套将大烧杯中水倒入水池 (同时开启冷水，防止烫坏管道)
6. 换新手套，手持电解池对电极处，打开超纯水充分冲洗电解池 (待超纯水电阻显示~18.2 MΩ时再冲洗，下同)，冲洗完毕稍加甩干后，将电解液倒入电解池中体积略多于 1/2，将电解池放到 RDE 平板的无尘纸上，对电极位置朝外，瓶口盖无尘纸
7. 接触过电解液瓶的手换新手套，以超纯水冲洗电解池聚四氟盖及鼓泡器，冲洗完毕，组装好，手套垫无尘纸连接气体管路，垫高硅胶管使鼓泡器紧贴电解池壁，开启气路终端隔膜阀及针形阀，通 N₂ 计时 25 min，电解池上盖无尘纸
8. 超纯水冲洗盐桥及聚四氟塞，冲洗完毕将二者组装好，先使塞子处于开启状态，右手持盐桥，左手持电解液瓶加电解液 (注意勿使二者互相接触)，加电解液过程中注意除气泡，加满后，单手关闭聚四氟塞，快速倒放盐桥，一端放入盛有电解液的小玻璃瓶中 (小瓶放在垫板上)，一端插入电解池侧面玻璃管中
9. 将煮电解池大烧杯加水，盖上玻璃板备用
10. N₂ 通气接近完成时，以超纯水冲洗参比电极，冲洗完后，打开参比电极上部的密封圈连通大气，先连接好线路，再放入电解液小瓶中。接触过参比电极的手套及时更换
11. 连接好工作电极及对电极线 (使对电极 Pt 丝完全浸入电解液)，打开电化学工作站及电脑电源，双击桌面图标“EC-Lab”启动软件，确定设备已连接，载入实验设置 Experiment-load settings-D:/EC-lab settings/ORR full test HER after ORR，点击开始按钮，设置保存路径 D:/Data，文件夹命名：样品名_日期，实验命名：样品名 日期 电极编号，暂不点击确定
12. 记录工作电极编号，使用洗瓶滴一滴超纯水浸润，安装工作电极，降下电极杆，使电极杆位于聚四氟盖孔的中间位置 (可用指关节微调电解池位置)，工作电极位于电解液液面以下约 2-3 mm，测试前先短时间旋转电极 (先打开电源再调大转速，先调小转速为零再关闭电源，下同)，去除表面松散催化剂，在命名对话框点击确定，开始测量
13. 测量过程以“ORR full test HER after ORR”程序为例：
 - (1) CA, N₂ 鼓泡 25 min, 电流稳定后 (~-0.003 mA) 点击下一步
 - (2) ZIR
 - (3) CV 清洗, 观察 CV 曲线变化, 稳定后, 点击小钥匙, 更改循环圈数进入下一步

- (4) CV 测试 (N₂)
 - (5) CA, 气体切换为 O₂, 通气 25 min, 电流稳定后(~-0.029 mA), 打开旋转 (1600 rpm) 再点击下一步
 - (6) ZIR
 - (7) CV 测试 (O₂), 极限电流应达-1.18 mA at 0~0.2 V vs Ag/AgCl
 - (8) CA, 将转速降为 0, 关闭旋转, O₂ 切换 N₂ 冲洗 1 min, 随后切换为 H₂, 通气 20 min, 电流稳定后 (~0.04 mA), 打开旋转 (1600 rpm) 再点击下一步
 - (9) CV 测试 (H₂)
 - (10) CA, 将转速降为 0, 关闭旋转, H₂ 切换为 N₂, 通气 25 min, 待电流稳定, 点击下一步
 - (11) CV (N₂), 可以与(4)的结果进行比较
 - (12) CV (N₂)
 - (13) CA, 测试结束, 抬起工作电极, 关闭气体, 结束测试, 关闭电化学工作站
14. 拆卸工作电极, 电极在玻璃小瓶超纯水中轻蘸以去除电解液, 若无后续测试可用无尘纸擦去 ink, 电极置于电极座保存
 15. 将煮电解池的大烧杯中纯水倒掉; 准备好装废弃电解液的烧杯
 16. 取出参比电极, 拆掉电极连接线, 关闭参比电极上方的小口, 以超纯水冲洗, 冲洗完毕放入 NaCl 溶液中保存, 更换手套
 17. 拆卸盐桥: 右手抬起盐桥, 左手拿着电解液小瓶, 使盐桥一端在小瓶中电解液液面以上, 一端在烧杯里 (勿接触杯壁), 右手单手旋开聚四氟塞, 电解液流入烧杯中, 将小瓶中电解液倒入废液烧杯。左手接触过电解液小瓶的手指, 勿再接触盐桥, 冲洗时可用左手干净的手指夹出聚四氟塞, 盐桥冲洗时先大量水冲洗靠近参比电极一端外侧, 后倒放冲洗靠近参比电极一端里侧, 冲洗完成后将盐桥放入大烧杯中, 聚四氟塞冲洗完成后放入大烧杯中
 18. 左手换新手套, 右手垫无尘纸拆下鼓泡器连接的 N₂ 管路, 冲洗电解池聚四氟盖及鼓泡器, 冲洗完毕后放入大烧杯中
 19. 手持电解池对电极处, 将电解液倒入废液烧杯中, 注意连接盐桥处朝上防止电解液洒出, 电解池勿碰到废液烧杯; 超纯水冲洗, 电解池夹层内也需要冲洗; 冲洗完成后放入大烧杯, 盖上玻璃板, 置于实验柜中保存
 20. 实验结束后将 RDE 洗瓶中及润湿电极的小玻璃瓶中的水倒掉, 将烧杯中电解液废液倒入废酸瓶, 清理纯水仪附近及底部水渍, 清理实验废弃物, 罩好塑料罩及防尘罩, 关闭 O₂, H₂ 钢瓶总阀