

УДК: 541.135.5

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТОДОВ  
С ПЛАТИНОВЫМ И ПЛАТИНА-ПАЛЛАДИЕВЫМ  
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАМИ  
ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ**

**Ю. И. Крюков, В. П. Луковцев, Е. М. Петренко, Н. С. Хозяинова**

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.11 г.

Методом вольтамперометрии в гальваностатическом режиме исследована электрохимическая активность катодов с Pt- и Pt-Pd-электрокатализаторами. Определены зависимости перенапряжения процесса выделения водорода от логарифма плотности тока и от времени испытания катода с Pt-Pd-электрокатализатором. Показано, что в реакции выделения водорода в 30%-ном растворе KOH при 90°C электрохимическая активность катода с Pt-Pd-электрокатализатором в два раза больше, чем с Pt-электрокатализатором. При увеличении температуры от 15 до 90°C плотность тока при перенапряжении 40 мВ на катоде с Pt-Pd-электрокатализатором возрастает в 8 раз. Результаты испытания катода с таким электрокатализатором в составе лабораторного электролизера при плотности тока 400 мА/см<sup>2</sup> и температуре 65°C в течение 11 суток в прерывистом режиме свидетельствуют о стабильности перенапряжения во времени.

*Ключевые слова:* электрохимическая активность, плотность тока, перенапряжение, электрокатализатор, катод, электролиз воды.

Electrochemical activity of cathodes with Pt or Pt-Pd-electrocatalysts was studied by voltammetry method under galvanostatic conditions. The dependence of the overvoltage of hydrogen evolution reaction on the logarithm of current density and on the test time of the cathode with Pt-Pd-electrocatalysts are defined. It is shown that the electrochemical activity of cathode with Pt-Pd-electrocatalyst is two times higher than with Pt-electrocatalyst at the hydrogen evolution reaction in 30% KOH solution at 90°C. As the temperature increases from 15 to 90°C the current density at 40 mV overvoltage at the cathode with Pt-Pd-electrocatalyst increases by 8 times. The test results with this cathode electrocatalyst in the laboratory electrolyzer at a current density of 400 mA/cm<sup>2</sup> and 65°C temperature within 11 days of intermittent regime work confirm the overvoltage stability in time.

*Key words:* electrochemical activity, current density, overvoltage, water electrolysis, electrocatalyst, cathode.

Для успешной работы водородно-кислородных топливных элементов требуются реагенты, не содержащие примесей, которые могут ухудшать электрохимические характеристики электродов за счет отравления электрокатализаторов. Такими реагентами являются водород и кислород, получаемые электролизом воды.

Получение катализаторов, в частности металлов группы платины, электрохимическим восстановлением для различных катодных процессов описано в сборнике статей [1]. Выделение водорода на платиновых электродах с тефлоновым связующим успешно осуществлялось в работе [2]. В работе [3] получены высокодисперсные частицы платины, родия и палладия в различных полимерных плёнках путём электроосаждения из кислых растворов солей указанных металлов и показана возможность получения ультрадисперсных катализаторов с удельной поверхностью намного выше, чем в отсутствие полимера.

В работе [4] было обнаружено влияние размера и микроструктуры частиц платины на пере-

напряжение исследованных реакций, электрокаталитическую активность, а также на устойчивость электродов к отравлению.

Высокая стоимость ионно-обменных мембран типа Nafion, МФ-4СК, повышенные требования к чистоте питающей электролизёр воды и коррозионной стойкости материалов приводят к более высокой стоимости электролизёров с твёрдым полимерным электролитом по сравнению с щелочными электролизёрами [5].

В работе [6] из сопоставления величин эффективной энергии активации, найденных для различных интервалов температур, нами сделан вывод о том, что для большинства исследованных электрокатализаторов, в том числе для палладия, с увеличением температуры изменяется кинетика процессов выделения водорода и кислорода в щелочном растворе, а именно лимитирующая стадия меняется с электрохимической на диффузионную.

Зависимости потенциала от плотности тока для электродов с различными электрокатализаторами в процессах, происходящих при электроли-

зе воды, рассмотрены нами в работе [7], где было показано, что для анода с палладиевым катализатором в 30%-ном растворе КОН при увеличении температуры от 20 до 90°C потенциал при 100 мА/см<sup>2</sup> снижается на 0.14 В. В этой же работе приведены экспериментальные данные по зависимости плотности тока от температуры для катода с платиновым катализатором в 30%-ном растворе КОН, из которых следует, что при увеличении температуры от 20 до 90°C плотность тока возрастает ~ в 40 раз при перенапряжении 40 мВ. В работе [7] также установлено, в частности, для катода с платиновым катализатором, что с увеличением температуры изменяется механизм процесса выделения водорода, а именно осуществляется переход лимитирующей стадии с электрохимической на диффузионную.

Целью данной работы является увеличение электрохимической активности катода для электролиза воды за счёт применения платина-палладиевого электрокатализатора.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы модельных электродов применяли никелевую сетку №16 (ГОСТ-6613-86). Перед активацией электроды обезжиривали раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Активацию электродов проводили электроосаждением активного слоя из 1%-ного раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> или раствора, содержащего 1% H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и 0.5% PdCl<sub>2</sub>, с добавлением суспензии фторопласта Ф-4МД. Оптимальная плотность тока составляет 8 мА/см<sup>2</sup> при температуре 20–25°C.

Время нанесения активного слоя – 15 мин. После промывки дистиллированной водой и сушки электрода при температуре 150°C проводили его термообработку при 250°C в течение 30 мин. Исследование электрохимической активности катодов выполняли методом вольтамперометрии в гальваностатическом режиме. Каждое значение тока измеряли с погрешностью ±0.5%. Погрешность измерения потенциала составляла ±1 мВ.

В качестве электролита использовали 30%-ный водный раствор КОН (марка чда).

Потенциал измеряли относительно оксиднортутного электрода сравнения и пересчитывали относительно обратимого водородного электрода в вышеуказанном растворе. Массу активного слоя определяли по разности массы до и после активации электрода.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока для катодов с

активным слоем из Pt с фторопластом (кривая 1) и Pt + 50% Pd с фторопластом (кривая 2). Содержание фторопласта ~8%. Как видно из этих данных, при перенапряжении 40 мВ плотность тока для катода с электрокатализатором, содержащим платину и палладий, в 2 раза больше, чем для катода, активированного только платиной. Следовательно, активация катода бинарным электрокатализатором Pt + 50% Pd приводит к существенному увеличению электрохимической активности по сравнению с платиновым электрокатализатором.

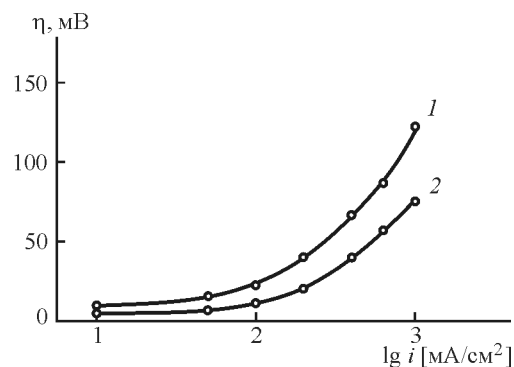


Рис. 1. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока для катодов с активным слоем из Pt с фторопластом (1) и Pt + 50% Pd с фторопластом (2). Масса активного слоя 5 мг/см<sup>2</sup>. Температура 90°C

На рис. 2 приведены зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, определенные для катода с электрокатализатором Pt + 50% Pd при различной температуре.

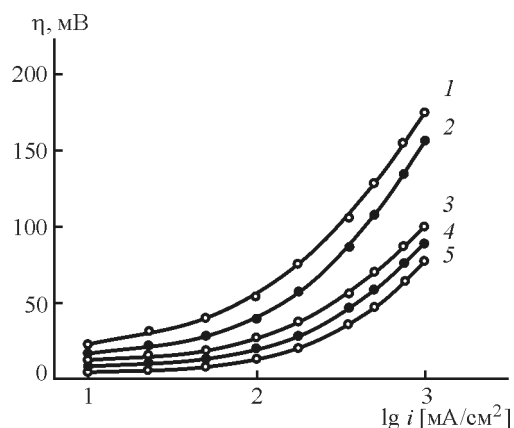


Рис. 2. Зависимость перенапряжения от логарифма плотности тока для катода с электрокатализатором Pt + 50% Pd при различной температуре, °C: 15 (1); 25 (2); 50 (3); 70 (4); 90 (5)

Увеличение температуры от 15 до 90°C приводит к изменению логарифма плотности тока при перенапряжении 40 мВ от 1.7 до 2.6, следова-

тельно, плотность тока возрастает с 50 мА/см<sup>2</sup> до 400 мА/см<sup>2</sup>, то есть в 8 раз.

На рис. 3 показана зависимость плотности тока от величины, обратной абсолютной температуре, для катода с электрокатализатором Pt + 50% Pd. Изменение наклона данной зависимости при величине  $1/T \cdot 10^3 = 3.1$ , т.е. при температуре 50°C, свидетельствует об изменении кинетики процесса выделения водорода, а именно о переходе лимитирующей стадии с электрохимической на диффузионную.

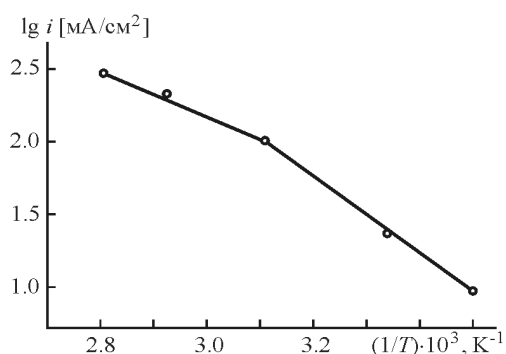


Рис. 3. Зависимость логарифма плотности тока от величины, обратной абсолютной температуре, для катода с электрокатализатором Pt + 50% Pd. Масса активного слоя ~ 5 мг/см<sup>2</sup>. Перенапряжение 25 мВ

Помимо электрохимической активности, за меру которой мы принимаем плотность тока при постоянном перенапряжении или перенапряжение при постоянной плотности тока, важной характеристикой электрода является стабильность перенапряжения во времени при постоянной плотности тока. На рис. 4 приведена зависимость перенапряжения от времени испытания катода с платина-палладиевым электрокатализатором при постоянной плотности тока 400 мА/см<sup>2</sup> в течение 88 ч в прерывистом режиме, т.е. по 8 ч в день.

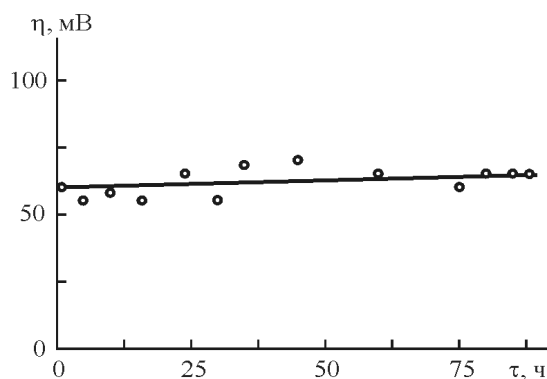


Рис. 4. Зависимость перенапряжения от времени испытания катода с платина-палладиевым электрокатализатором при плотности тока 400 мА/см<sup>2</sup> и температуре 65°C

За указанное время перенапряжение возросло на 5 мВ, т.е. практически не изменилось, что свидетельствует о стабильной работе катода в течение 11 сут.

## ВЫВОДЫ

1. В реакции выделения водорода в 30%-ном растворе КОН катод с платина-палладиевым электрокатализатором имеет электрохимическую активность в 2 раза больше, чем катод с платиновым электрокатализатором.

2. Увеличение температуры от 15 до 90°C приводит к увеличению плотности тока на катоде с платина-палладиевым электрокатализатором в 8 раз.

3. При температуре ~50°C происходит изменение кинетики процесса выделения водорода на катоде с платина-палладиевым электрокатализатором, которое заключается в переходе лимитирующей стадии процесса с электрохимической на диффузионную, что наблюдалось нами ранее для процесса выделения кислорода на палладии и для процесса выделения водорода на платине.

4. Результаты испытания катода с (Pt+50% Pd)-электрокатализатором в составе лабораторного электролизёра при плотности тока 400 мА/см<sup>2</sup> и температуре 65°C в течение 88 ч свидетельствуют о стабильности перенапряжения во времени.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы электрокатализа / ред. В. С. Багоцкий. М., 1980. С. 109–112.
2. Tseung A. C. C., Vassie P. R. // *Electrochim. Acta*. 1976. Vol. 21. P. 315–319.
3. Максимов Ю. М., Гладышева Т. Д., Колядко Е. А., Подловченко Б. И. // *Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология : тез. докл. VII Междунар. Фрумкинского симпозиума*. М., 2000. Ч. II. С. 356.
4. Савинова Е. Р. // *Фундаментальная электрохимия и электрохимическая технология : тез. докл. VII Междунар. Фрумкинского симпозиума*. М., 2000. Ч. II. С. 655.
5. Порембский В. Н., Морозов Ю. В., Подледнев В. М., Фатеев В. Н. // *Электрокатализ в электрохимической энергетике : тез. докл. междунар. конф.* М., 2003. С. 20.
6. Крюков Ю. И., Петренко Е. М. // *Сб. науч. докл. VI Междунар. совещания по проблемам энергоаккумуляции и экологии в машиностроении, энергетике и на транспорте*. М., 2009. С. 77–82.
7. Крюков Ю. И., Пшеничников А. Г., Петренко Е. М. // *Результаты фундаментальных исследований в области энергетике и их практическое значение : сб. докл. конф.* М., 2008. С. 180–185.