

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Физический факультет

Кафедра общей физики

Чернова Ксения Руслановна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**«ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДЫ НА
ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ИМПЕДАНСА»**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19307

Научный руководитель

к.х.н. А. Г. Ощепков_____

«__» _____ 2020 г.

Оценка научного руководителя

Преподаватель практикума

Е. И. Солдаткина_____

Оценка преподавателя практикума

«__» _____ 2020 г.

Куратор практикума

к.т.н. Т.В. Астрелин_____

Итоговая оценка

«__» _____ 2020 г.

Новосибирск, 2020

Аннотация

Целью работы являлось сравнение различных методов исследования кинетики реакции выделения водорода на катализаторе Pt/C в жидком электролите. Для достижения цели была собрана электрохимическая ячейка с электролитом 0,1 М H₂SO₄ и подготовлен рабочий электрод, представляющий собой тонкий слой катализатора, закрепленный на поверхности стеклоуглеродного стержня. На основании полученных данных построены вольтамперные и хроноамперные характеристики катализатора при варьировании температуры электролита. Зарегистрированы спектры электрохимического импеданса и выбрана оптимальная эквивалентная электрическая схема для описания экспериментальных данных. Определены значения сопротивления электролита и кинетические параметры реакции выделения водорода на наночастицах платины в зависимости от температуры. Полученные величины хорошо согласуются с литературными данными, предполагается их использовать в качестве эталонных значений при анализе катализаторов на основе благородных металлов. Данные о кинетике процесса, полученные с использованием различных методов, хорошо согласуются между собой и в ряде случаев являются взаимодополняющими.

Ключевые слова: электролиз воды, электрохимический импеданс, платиновый электрод, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, кинетика реакции выделения водорода.

Оглавление

1 Введение (Лит. Обзор)	4
1.1 <i>Кинетика электрокаталитических процессов.....</i>	5
1.2 <i>Метод спектроскопии электрохимического импеданса.</i>	8
2 Экспериментальная часть.....	9
2.1 <i>Использованные приборы и реактивы.....</i>	10
2.2 <i>Конфигурация электрохимической ячейки.....</i>	10
2.3 <i>Подготовка рабочего электрода</i>	10
2.4 <i>Методика электрохимических измерений.....</i>	11
3 Результаты и обсуждение.....	11
3.1 <i>Электрохимическое охарактеризование платинового катализатора.....</i>	11
3.2 <i>Исследование кинетики реакции выделения водорода</i>	13
4 Выводы и заключение	16
5 Список литературы.....	17

1 Введение (Лит. Обзор)

Актуальность исследований, направленных на разработку методов производства «зеленого» (то есть полученного с использованием возобновляемых источников энергии и без выброса вредных веществ в атмосферу) водорода, растет с каждым годом. Под эгидой сокращения выбросов парниковых газов в атмосферу в рамках Парижского соглашения по климату рядом развитых стран уже принят курс, предусматривающий переход на водородную энергетику в ближайшее десятилетие. Понимание важности развития водородной энергетики также нашло отражение в принятой в 2020 году долгосрочной (на период до 2035 года) Энергетической стратегии Российской Федерации. Однако к настоящему времени 95% водорода производится путем конверсии природного газа (прежде всего, метана) или угля, в результате чего получается, так называемый, «серый» водород. Учитывая это, одной из первоочередных задач в настоящее время является развитие технологий и наращивание мощностей производства водорода методом электролиза воды.

Электролиз воды – это процесс разложения воды на водород и кислород под воздействием электрического тока ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2$). На первом этапе происходит движение заряженных частиц электролита под действием электрического поля к электроду. Затем на поверхности электрода протекают окислительно-восстановительные процессы с переносом электронов на электрод (выделение кислорода на аноде электролизера в соответствии с реакцией $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$), либо наоборот с его поверхности (выделение водорода на катоде электролизера в соответствии с реакцией $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$). Традиционная и наиболее распространенная в настоящее время технология электролиза воды основана на использовании жидкого щелочного электролита и сепаратора на основе керамической мембраны предотвращающего смешения выделяющихся кислорода и водорода. Однако такие устройства обладают рядом недостатков (низкая чистота получающихся газов; относительно низкая плотность тока; ; отсутствие возможности проводить эксперимент при высоком давлении; максимальная мощность на уровне МВт). Поэтому в настоящее время акцент смещается в сторону использования электролизеров с твердым электролитом на основе протонпроводящей полимерной мембраной с закрепленными на ее поверхности анодным (с одной стороны) и катодным (с другой стороны) частицами катализатора. Это позволяет использовать дистиллированную воду для электролиза и проводить процесс при высоких плотностях тока. Кроме того, использование полимерной мембраны позволяет эффективно разделить продукты электролиза (H_2 и O_2) с получением газов высокой чистоты (до 99.9999%).

Одним из ключевых компонентов электролизера является катализатор, без которого невозможно протекание процесса разложения воды. В свою очередь разработка эффективных и доступных катализаторов требует тщательного исследования кинетики протекающих на поверхности реакций

выделения водорода (РВВ) и кислорода. Для этого используется ряд стандартных динамических и статических методов исследования, в которых значение потенциала (тока) изменяется с постоянной скоростью или остается неизменным соответственно и происходит регистрация второго параметра (тока или потенциала). При этом использование метода спектроскопии электрохимического импеданса позволяет получить дополнительную информацию о протекающих на поверхности катализатора процессах с переносом заряда и структуре двойного электрического слоя. А в ряде случаев данный метод является основным при исследовании процессов, в которых сложно выделить диффузионную и кинетическую составляющую.

Целью данной работы является сравнение различных методов исследования кинетики реакции выделения водорода на электрокатализаторе 40% Pt/C в жидком электролите.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Регистрация вольтамперных и хроноамперных характеристик катализатора при варьировании температуры электролита;
2. Регистрация спектров электрохимического импеданса при различных значениях потенциала в области протекания реакции выделения водорода и температуры;
3. Построение эквивалентной электрической схемы для описания полученных спектров электрохимического импеданса;
4. Определение кинетических параметров реакции выделения водорода и сопоставление результатов, полученных с помощью различных методов.

1.1 Кинетика электрокаталитических процессов

Для того, чтобы описать кинетику переноса заряженных частиц через границу раздела фаз используется теория замедленного разряда [1]. Рассмотрим реакцию, в которой окисленная форма O принимает электрон и восстанавливается до R:



Одновременно с процессом восстановления O до R протекает обратный процесс окисления R до O.

Скорость химической реакции при постоянной концентрации может быть рассчитана в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$v = kC \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right),$$

где k – это константа скорости (размерность), C – концентрация реагента, ΔG – энергия Гиббса процесса.

Особенностью электрохимической реакции является то, что она протекает на границе металл/раствор, вследствие чего появляется дополнительный параметр, оказывающий влияние на скорость процесса – потенциала электрода $\Delta_p^M \varphi$.

Сдвиг этого потенциала в сторону более отрицательных значений ускоряет катодный процесс (вследствие уменьшения его энергии активации), тогда как сдвиг в сторону более положительных значений, — ускоряет анодный процесс.

Пусть скорость катодного процесса равна \vec{i} , а скорость анодного процесса равна \tilde{i} . Тогда можно записать:

$$\vec{i} = nF\vec{k}C_0 \exp\left(-\frac{\alpha nF\Delta_p^M \varphi}{RT}\right); \quad (1.2)$$

$$\tilde{i} = nF\tilde{k}C_R \exp\left(\frac{\beta nF\Delta_p^M \varphi}{RT}\right), \quad (1.3)$$

где \vec{k} и \tilde{k} — константы скорости прямого и обратного процессов; α и β — коэффициенты, отражающие линейную зависимость энергии активации катодного и анодного процессов от $\Delta_p^M \varphi$ (коэффициенты переноса электрона).

Суммарная скорость реакции определяется плотностью тока

$$i = \vec{i} - \tilde{i} \quad (1.4)$$

В условиях равновесия $i = 0$, а

$$\vec{i} = \tilde{i} = i_0, \quad (1.5)$$

где i_0 — плотность тока обмена. Она является очень важной кинетической характеристикой стадии переноса заряда, указывающей на степень обратимости электрохимической реакции: чем больше i_0 , тем более обратимой является данная реакция, и наоборот.

Из (1.2), (1.3), (1.5) следует:

$$\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}} = \frac{RT}{(\alpha+\beta)nF} \ln \frac{\vec{k}}{k} + \frac{RT}{(\alpha+\beta)nF} \ln \frac{c_0}{c_R} \quad (1.6)$$

Сравнивая уравнения (1.1) и (1.5), можно прийти к выводу, что

$$\alpha + \beta = 1 \text{ и } E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\vec{k}}{k} \quad (1.7)$$

С учетом соотношений (1.5) уравнение (1.4) можно представить в виде

$$i = i_0 \left[\frac{\vec{i}(\Delta_p^M \varphi)}{\vec{i}(\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}})} - \frac{\tilde{i}(\Delta_p^M \varphi)}{\tilde{i}(\Delta_p^M \varphi_{\text{равн}})} \right] \quad (1.8)$$

Подставив в (1.8) уравнения (1.2) и (1.3), можно получить уравнение Батлера-Фольмера

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) \right\}, \quad (1.9)$$

где F — постоянная Фарадея, n — число электронов, участвующих в реакции, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, $\eta = E - E_{\text{равн}}$ — перенапряжение процесса, а α — коэффициент переноса заряда. [1]

Чем больше i_0 для данного α , тем ниже перенапряжение, необходимое для достижения определенной плотности тока, и, следовательно, тем эффективнее катализатор.

При выполнении условия $\eta \gg \frac{RT}{nF} \approx 25$ мВ в уравнении (1.9) можно пренебречь второй экспонентой, так что

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (1.10)$$

или

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (1.11)$$

Если обозначить $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$ и $b = \frac{RT}{\alpha n F}$, из уравнения (1.11) можно получить формулу Тафеля:

$$\eta = a + b \ln i \quad (1.12)$$

На основе уравнения Тафеля из экспериментальных данных можно получить величину плотности тока обмена. Также определение Тафелевского наклона b позволяет рассчитать α и n .

В области малых перенапряжений $|\eta| \ll \frac{RT}{F} \approx 25$ мВ, в уравнении (1.9) экспоненты раскладываются в ряд Тейлора. Можно взять два первых члена разложения:

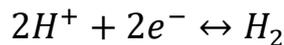
$$i \approx i_0 \left[1 + \frac{\alpha n F \eta}{RT} - 1 + \frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right] = i_0 \frac{n F}{RT} \eta, \quad (1.13)$$

откуда

$$\eta \approx \frac{RT}{n F} \frac{i}{i_0} = R_p i, \quad (1.14)$$

где R_p - сопротивление стадии переноса заряда.

РВВ в общем виде записывается как:



При этом реакция может протекать по механизму Фольмера-Тафеля или по механизму Фольмера-Гейровского



Теоретически было показано, что величина Тафелевского наклона в области потенциалов РВВ зависит от скорость определяющей стадии процесса [2]. Для стадии Фольмера эта величина составляет 120 мВ/дек, для стадии Тафеля – 30 мВ/дек, для стадии Гейровского – 40 мВ/дек. [3]

1.2 Метод спектроскопии электрохимического импеданса.

Суть метода спектроскопии электрохимического импеданса заключается в анализе электрического отклика системы, обусловленного суперпозицией микроскопических процессов переноса заряда. Перенос зарядов включает в себя транспорт электронов или ионов через объем проводников, перенос зарядов через границы раздела и т.д. При этом поток заряженных частиц зависит от омического сопротивления объемных частей проводников, от сопротивления границ раздела и скорости перезарядки на границах участков с разным типом носителей зарядов. Спектроскопия импеданса позволяет выделить элементарные процессы токопереноса, в то время как измерения, например, с использованием методов циклической вольтамперометрии или хроноамперометрии дают суммарный ток. [4]

Электрический импеданс Z — комплексное сопротивление в системе, по которой протекает переменный ток. Действительная часть Z' и мнимая Z'' вектора Z (Рис. 1.) представляются как $Z' = |Z(i\omega)|\cos(\varphi)$ и $Z'' = |Z(i\omega)|\sin(\varphi)$, где φ — сдвиг фазы и соответствует углу между вектором Z и осью x . При $\varphi = 0$ мнимая часть равна нулю и импеданс не зависит от частоты.

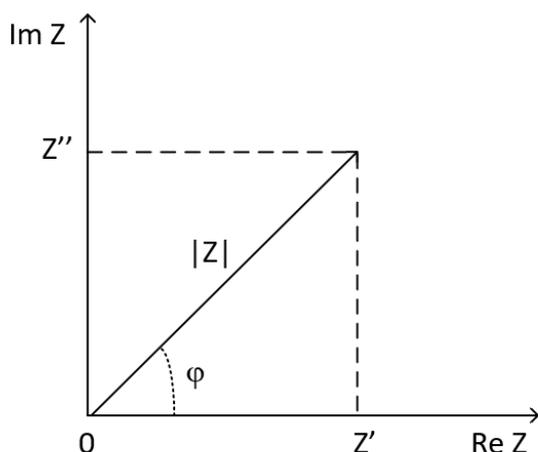


Рис.1. Вектор импеданса на комплексной плоскости.

Для того, чтобы разбить импеданс на различные подсистемы, соответствующие определенным процессам, протекающим в данных условиях, необходимо сконструировать электрическую эквивалентную схему.

Наиболее часто используемые компоненты эквивалентной схемы включают [5]:

- 1) Сопротивление R — связывает протекающий ток I с падением напряжения на нем в виде соотношения $E_R = R \times I$. Импеданс сопротивления имеет только вещественную составляющую: $ReZ_R = R$, $ImZ_R = 0$.

Данный элемент используют для моделирования сопротивления электролита, эффективной скорости перехода зарядов через двойной электрический слой и ряда других.

- 2) Ёмкость C – коэффициент пропорциональности между напряжением E и интегралом тока, который протекает через конденсатор. Двойной электрический слой, формирующийся на границе металл|электролит, представляет пример такого конденсатора.

Ёмкость характеризует соотношение $E_C(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt + E_C(t_0)$.

Импеданс емкости содержит только реактивный компонент

$$Z_C = -j(\omega C)^{-1}.$$

- 3) Диффузионный импеданс (W). Классический импеданс Варбурга моделирует импеданс идеальной линейной полубесконечной диффузии. Этот импеданс содержит и вещественную и мнимую составляющие, которые являются частотно независимыми.

Выражение для импеданса имеет вид: $Z_W(j\omega) = \lambda \omega^{-\frac{1}{2}}(1 - j)$, где λ – коэффициент пропорциональности (коэффициент Варбурга).

Использование импеданса Варбурга правомерно только в случае полубесконечных электрохимических ячеек (например, когда образующиеся продукты диффундируют в объем электролита и далее не оказывают влияние на протекающие на электроде процессы). В большинстве же случаев принято использовать конечный диффузионный импеданс BW , который моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. Конечный импеданс Варбурга имеет вид:

$$Z_{BW}(j\omega) = R_p k_f (j\omega D_0)^{-\frac{1}{2}} \text{th} \left(\frac{j\omega \delta_N^2}{D_0} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где R_p – сопротивление переноса заряда; k_f – константа скорости окислительной реакции; D_0 – коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества; δ_N – толщина диффузионного слоя.

При $\omega \rightarrow \infty$ импеданс Z_{BW} стремится к импедансу Варбурга Z_W .

При $\omega \rightarrow 0$ импеданс Z_{BW} стремится к вещественному значению.

- 4) Элемент постоянной фазы (CPE). Этот элемент имеет действительную и мнимую составляющие. Импеданс элемента постоянной фазы выражается как:

$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, где A – фактор пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовый отклонение. Для целых значений $n = 1, 0, -1$ элемент CPE становится параметрами C, R, L . При $n = 0,5$ CPE дает импеданс Варбурга.

2 Экспериментальная часть

2.1 *Использованные приборы и реактивы*

Электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата Biologic SP-300 (Франция). Зависимость вольтамперных и импедансных характеристик регистрировали с помощью персонального компьютера. В качестве электролита использовался 0,1М раствор H_2SO_4 .

2.2 *Конфигурация электрохимической ячейки*

Эксперименты проводили в жидком электролите в трехэлектродной термостатируемой стеклянной ячейке (Рис.1). В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный стержень с закрепленным на его поверхности тонким слоем катализатора 40% Pt/C (Alfa Aesar). Электродом сравнения служил ртуть-ртуть сульфатный электрод $Hg|HgSO_4|K_2SO_4|SO_4^{2-}$ ($E_{Hg/HgSO_4} = 0.715$ В отн. ОВЭ при 293 К, 0,711 В отн. ОВЭ при 303 К, 0,707 В отн. ОВЭ при 313 К, Schott, Германия). В качестве вспомогательного электрода использовали пластину Pt с высокой площадью поверхности. Все потенциалы в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

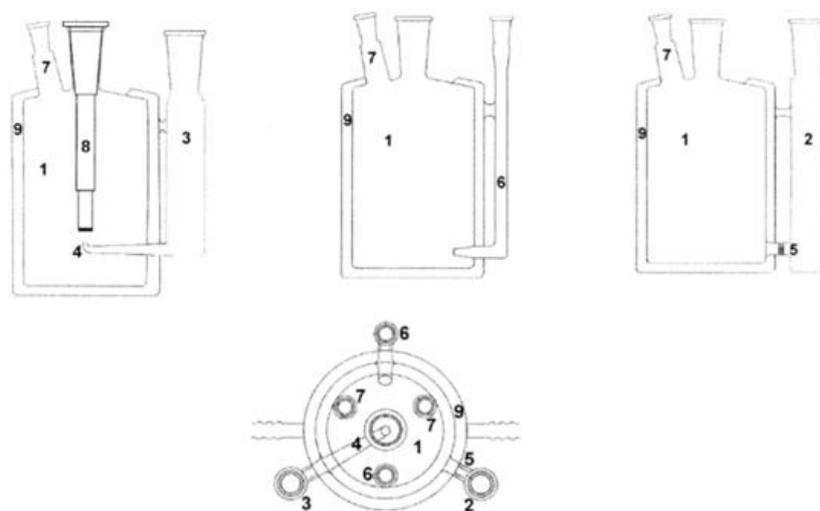


Рис.2. Электрохимическая ячейка. 1 - рабочее отделение, 2 - вспомогательное отделение (отделение для противоиэлектрода), 3 - отделение электрода сравнения, 4 - капилляр Луггина, 5 - стеклянная мембрана, 6 - отделение для входа газа для продувания растворов, 7 - отделение для выхода газа, 8 – рабочий электрод, 9 - термостатирующая рубашка.

2.3 *Подготовка рабочего электрода*

В данной работе в качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный стержень, торцевая поверхность которого была очищена и отполирована с использованием порошка Al_2O_3 (0.3 мкм) в течение 10 минут. После этого стержень промывался в ультрачистой воде и озвучивался в ультразвуковой ванне последовательно в ацетоне, этаноле и воде три раза по десять минут в каждом растворе. После очистки стержень был высушен, установлен в держателе и обмотан тефлоновой лентой для изоляции боковой

поверхности с тем, чтобы только торцевая поверхность была доступна для электролита.

Для нанесения слоя катализатора на поверхность стеклоглеродного стержня готовилась суспензия катализатора (с концентрацией $1 \frac{\text{мг}}{\text{мл}}$) в смеси изопропанол:вода в соотношении 3:2. Для этого бралась навеска катализатора 2,9 мг, к которой последовательно добавляли 1,16 мл изопропанола и 1,74 мл воды. Затем получившаяся суспензия помещалась в ультразвуковую ванну на 30 минут с целью ее гомогенизации. После этого на предварительно подготовленную поверхность стеклоглеродного стержня с помощью микропипетки наносилась суспензия (с катализатором) 4 раза по 5 мкл. Слой катализатора просушивался между каждым нанесением в токе аргона в течение 5-10 минут и 30 минут после последней порции.

2.4 Методика электрохимических измерений

Перед исследованием кинетики РВВ в предварительно насыщенном Ar (для удаления следов кислорода воздуха) растворе 0,1 М H_2SO_4 регистрировались циклические вольтамперограммы (ЦВА) в диапазоне потенциалов 0,05 – 1,50 В со скоростью развертки потенциала $v = 20 \text{ мВ с}^{-1}$ с целью 1) очистки поверхности катализатора от примесей, образовавшихся в процессе синтеза и/или длительного хранения на воздухе, и 2) определения электрохимически активной площади поверхности платины.

Исследование кинетики РВВ проводилось в трех режимах. Сначала записывались ЦВА в диапазоне потенциалов -0,20 – 0,10 В при $v = 2 \text{ мВ с}^{-1}$ и скорости вращения электрода $\omega = 1600 \text{ об мин}^{-1}$. Использование вращения, во-первых, позволяет работать в режиме контролируемого массопереноса с постоянной толщиной диффузионного слоя и, во-вторых, способствует удалению образующихся пузырьков газа с поверхности электрода. После этого регистрировались хроноамперограммы (ХА) при определенных значениях потенциала (-0,05 В, -0,037 В, -0,025 В, -0,013 В, 0 В, 0,025 В) для исследования кинетики РВВ в стационарном режиме. Наконец, при тех же значениях потенциала проводилась регистрация спектров электрохимического импеданса в диапазоне частот 0,1 - 10^5 Гц с возмущением системы синусоидальным сигналом с амплитудой 10 мВ и регистрацией 6 точек на декаду.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Электрохимическое охарактеризование платинового катализатора

На Рис. 2 представлена типичная ЦВА платинового электрода, полученная в 0,1 М H_2SO_4 при температуре 293 К. В области потенциалов 0,05 – 0,4 В видна группа пиков, соответствующая процессам адсорбции атомов водорода на поверхности платины (катодный ход кривой, отрицательные токи) и их десорбции с поверхности (анодный ход кривой, положительные

токи). В области потенциалов 0,4 – 0,8 В (анодный ход) ненулевые токи объясняются зарядением двойного электрического слоя. При потенциалах выше 0.8 В на анодной части ЦВА проявляются пики окисления платины с образованием Pt-OH, PtO и, наконец, PtO₂. Восстановление окисленной поверхности платины до металла происходит на катодном ходе ЦВА с появлением характерного пика с максимумом при потенциале ~0.7 В.

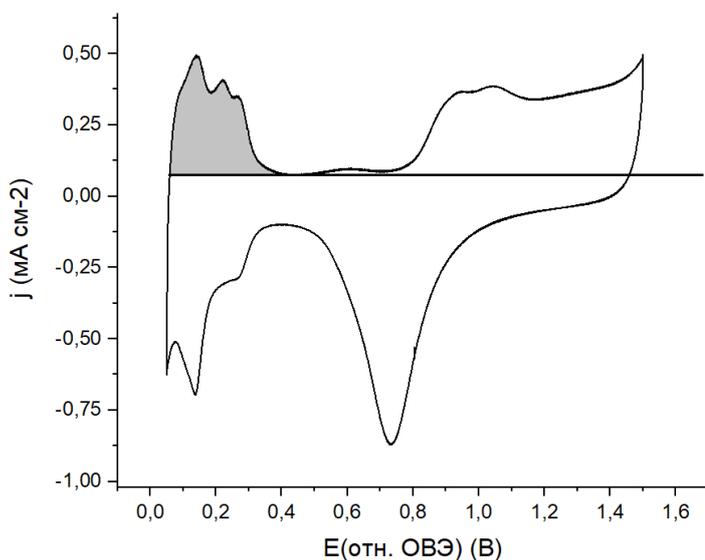


Рис. 2. ЦВА платинового электрода температуре 20°C, зарегистрированная в 0,1 М H₂SO₄ при $v = 20$ мВ/с и температуре 293 К.

Расчет электрохимически активной площади поверхности платины проводился на основании величины заряда десорбции атомов водорода [6]. Площадь рассчитывается по формуле $S_{Pt} = \frac{Q_{H_d}}{0,21}$, где Q_{H_d} – заряд десорбции атомов водорода в мКл (получен интегрированием отмеченной на рисунке 2 области, $Q_{H_d} = \frac{1}{v} \int_{0,01}^{0,4} IdE$), v – скорость развертки потенциала (мВ/с), а 0,21 мКл см⁻² – теоретически определенный коэффициент для поликристаллического платинового электрода.

В таблице 1 приведены значения активной площади поверхности платинового электрода при различных значениях температур проведения эксперимента. Видно, что с увеличением температуры значение S_{Pt} несколько уменьшается, что связано, наиболее вероятно, с отделением части катализатора от поверхности стеклоглеродного стержня, вследствие активного выделения водорода в процессе съемки при более низкой температуре.

Таблица 1. Значения активной площади поверхности платинового электрода.

T, K	S, cm ²
293	3,61
303	3,3
313	3,03

3.2 Исследование кинетики реакции выделения водорода

Исследование кинетики РВВ проводилось в насыщенном аргонном электролите 0.1 М H_2SO_4 при различных значениях температуры: 293 К, 303 К, 313 К, и вращении электрода со скоростью 1600 об мин⁻¹. На рисунке 3а представлены ЦВА, полученные при низкой скорости развертки потенциала в зависимости от температуры. Видно, что с увеличением температуры происходит увеличение токов выделения водорода в соответствии с уравнением Аррениуса. Дополнительно на этом же рисунке представлены стабильные значения плотности тока, полученные при регистрации ХА при определенных значениях потенциала. Хорошая сходимость значений плотности тока, полученных в потенциодинамическом (ЦВА) и потенциостатическом (ХА) режимах свидетельствует об одинаковом механизме протекания РВВ в обоих экспериментах.

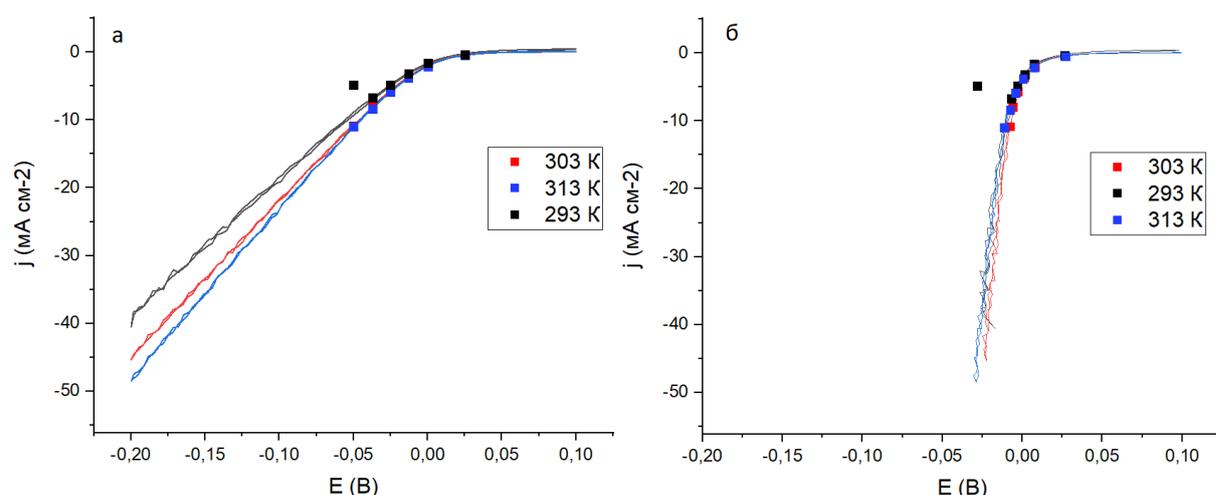


Рис. 3. ЦВА платинового электрода (сплошные линии) при $\nu = 2$ мВ/с и стабильные токи ХА при различных значениях потенциала, полученные (а) до и (б) после корректировки потенциала на омическое сопротивление электролита.

На Рис. 5-7 приведены спектры электрохимического импеданса, полученные в области потенциалов протекания РВВ при различных значениях потенциала и температуры. На спектрах, представленных в координатах Найквиста и Боде, хорошо видно наличие одной полуокружности и одной полуволны соответственно. На основании этого можно сделать вывод, что основной вклад в измеряемое сопротивление (R_p) дает сопротивление реакции переноса электронов в РВВ. Моделирование экспериментальных спектров импеданса проводилось с использованием эквивалентной электрической схемы (Рис.4), состоящей из сопротивления электролита (R_s) и импеданса электрохимической реакции (R_p , СРЕ). Полученные в результате значения соответствующих элементов представлены в Таблице 2. Хорошее соответствие между экспериментальными и модельными данными, представленными на рисунках 5-7 свидетельствует о применимости выбранной электрической цепи для описания протекающих в системе процессов.

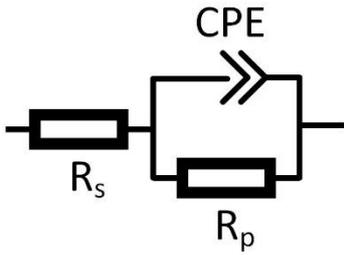


Рис.4. Эквивалентная электрическая схема.

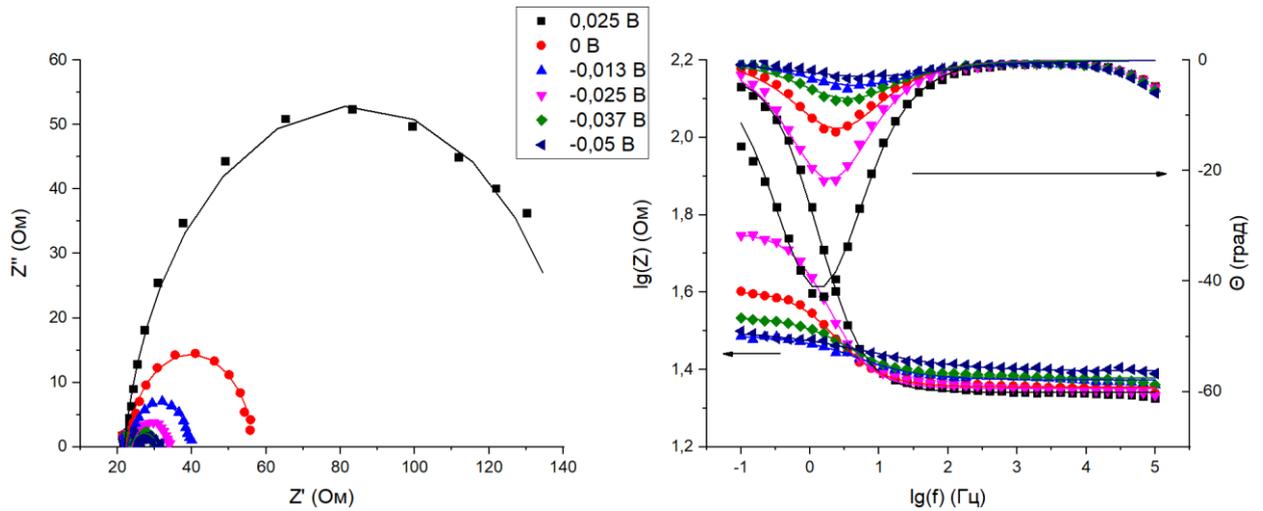


Рис. 5. Спектры импеданса выделения водорода при температуре 293 К в координатах Найквиста (слева) и Боде (справа). Точками обозначены экспериментальные данные, тогда как сплошные линии соответствуют модельным кривым.

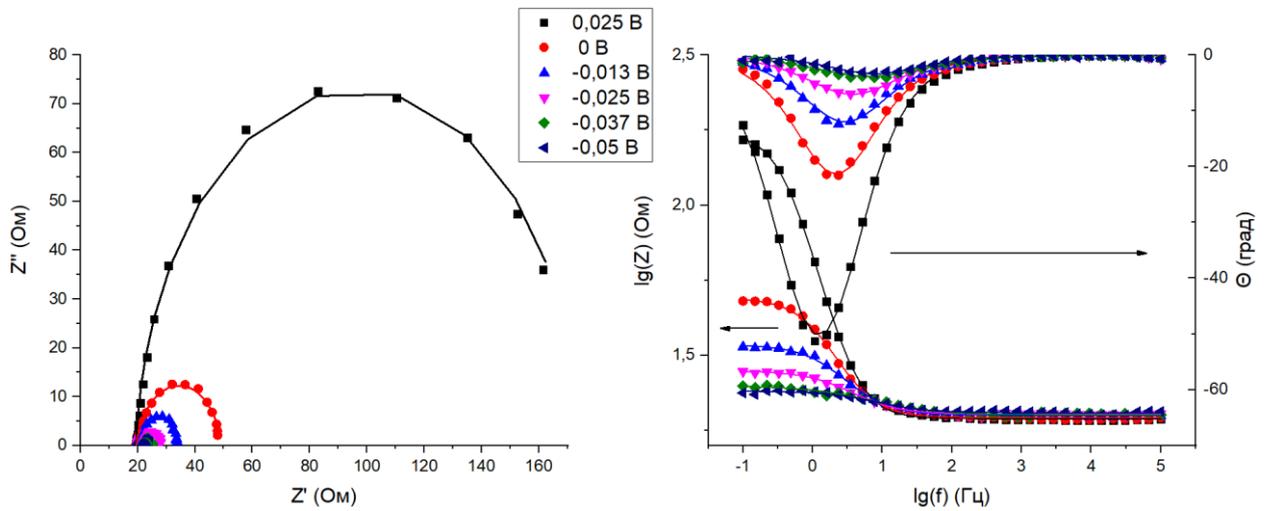


Рис. 6. Спектры импеданса выделения водорода при температуре 303 К.

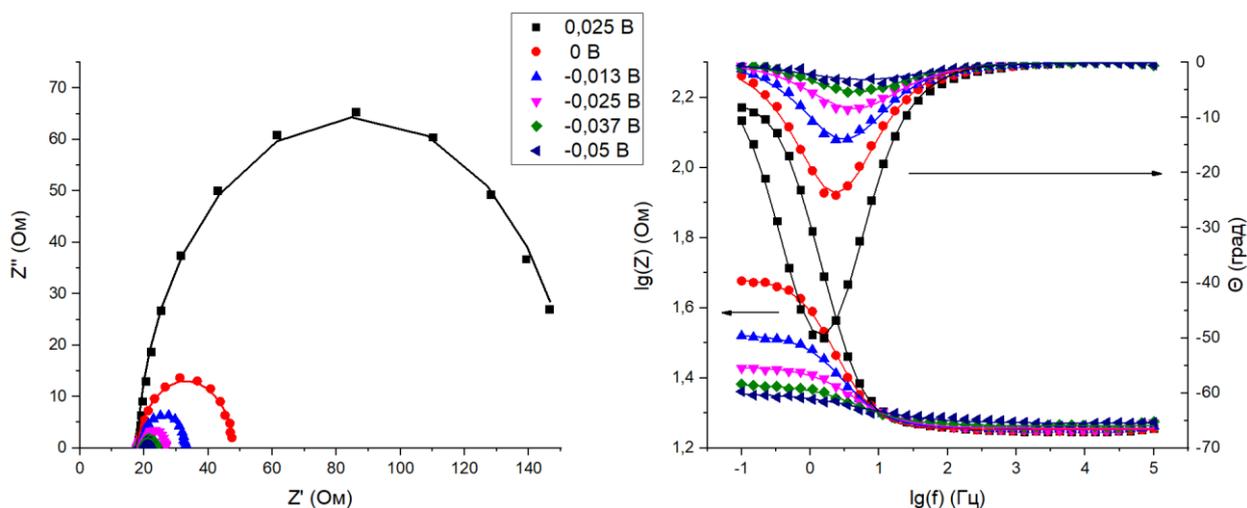


Рис. 7. Спектры импеданса выделения водорода при температуре 313 К.

Таблица 2. Экспериментальные значения элементов эквивалентной электрической схемы при разных потенциалах.

E, В	R _s , Ом			R _p , Ом			Q, мкФ			n		
	293 К	303 К	313 К	293 К	303 К	313 К	293 К	303 К	313 К	293 К	303 К	313 К
0,025	22 ± 0,2	19 ± 0,2	18 ± 0,2	124 ± 2	155 ± 2	137 ± 2	3,1 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	0,9 ± 0,5	1,0 ± 0,6	1,0 ± 0,6
0	22 ± 0,2	20 ± 0,2	18 ± 0,2	35 ± 1	30 ± 1	30,4 ± 0,4	5,0 ± 0,6	5,3 ± 0,8	4,7 ± 0,7	0,9 ± 0,6	0,9 ± 0,7	0,9 ± 0,7
-0,013	23 ± 0,2	20 ± 0,2	18 ± 0,2	17,6 ± 0,1	14,4 ± 0,4	15,4 ± 0,4	7,8 ± 2,1	7,7 ± 2,7	6,8 ± 2,3	0,8 ± 0,7	0,8 ± 0,7	0,9 ± 0,7
-0,025	24 ± 0,3	20 ± 0,3	18 ± 0,3	11 ± 1	8,0 ± 0,5	9 ± 1	11 ± 5	11 ± 8	9,45 ± 5,82	0,8 ± 0,7	0,8 ± 0,8	0,8 ± 0,8
-0,037	24 ± 0,3	20 ± 0,3	18 ± 0,3	7 ± 1	5,0 ± 0,7	6 ± 1	16 ± 11	17 ± 19	15 ± 14	0,7 ± 0,7	0,7 ± 0,8	0,8 ± 0,8
-0,05	25 ± 0,4	20 ± 0,3	19 ± 0,3	7 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	26 ± 21	14 ± 23	28 ± 36	0,5 ± 0,7	0,8 ± 0,9	0,6 ± 0,8

Анализ данных, представленных в таблице 2 показывает, что в условиях проведения экспериментов сопротивление электролита является существенным, уменьшаясь с увеличением температуры вследствие увеличения подвижности ионов электролита. Рисунок 3б наглядно демонстрирует влияние сопротивления электролита на измеряемые характеристики системы. Фактическое значение потенциала на границе металл-электролит может быть рассчитано по следующей формуле:

$$E = E_{\text{изм}} - IR_s \quad (3.1)$$

где $E_{\text{изм}}$ – значение потенциала, полученное в процессе эксперимента; R_s – сопротивление электролита (при определенной температуре) и I – ток, полученный в процессе эксперимента.

Очевидно, что результаты анализа данных ЦВА и ХА существенно зависят от величины R_s , поскольку последнее влияет на значение потенциала и, как следствие, определяемых кинетических параметров в соответствии с уравнениями 1.11 – 1.14. После корректировки потенциала с учетом омического сопротивления электролита видно, что данные ЦВА и ХА (рис. 3б) практически не зависят от температуры. По всей видимости, это связано с очень высокой активностью катализатора Pt/C в РВВ в кислой среде, вследствие чего повышение температуры не оказывает заметного влияния на значения констант скорости процесса. Это согласуется с литературными данными, согласно которым стадия Фольмера на платиновом электроде является одной из наиболее быстрых элементарных электрохимических реакций [7].

В отличие от методов ЦВА и ХА, метод электрохимического импеданса позволяет разделить вклад отдельных стадий процесса, тогда как сопротивление переноса заряда соответствует скорость-лимитирующей стадии в механизме РВВ. Учитывая, что ток электрохимической реакции обратно пропорционален значению сопротивления поляризации РВВ, увеличение величины R_p при увеличении потенциала (что соответствует уменьшению перенапряжения РВВ) соответствует уменьшению рассчитанного из спектров импеданса тока процесса, что согласуется с данными, полученными методами ЦВА и ХА. Сравнение значений R_p , полученных при одинаковых значениях потенциала и разных температурах, показывает, что данный параметр лишь незначительно зависит от температуры. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что отсутствие видимой зависимости скорости РВВ на катализаторе 40% Pt/C связано с отсутствием зависимости константы скорости лимитирующей стадии РВВ от температуры. Последнее возможно только в случае, когда лимитирующей стадией является реакция Тафеля, которая протекает без участия электронов и, тем самым, кинетика данной элементарной реакции не может быть измерена с помощью электрохимических методов.

4 Выводы и заключение

1. С помощью метода циклической вольтамперометрии охарактеризован катализатор 40% Pt/C и определена удельная площадь поверхности активного компонента;
2. Проведено исследование кинетики реакции выделения водорода с помощью динамических (циклическая вольтамперометрия) и статических (хроноамперометрия и метод электрохимического импеданса) электрохимических методов;
3. Определены значения импеданса реакции выделения водорода в зависимости от температуры и потенциала. Полученные величины соответствуют литературным данным;
4. Определена зависимость сопротивления электролита 0,1 М H_2SO_4 от температуры.

5 Список литературы

1. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. — СПб.: Издательство «Лань», – 2015.
2. Conway В.Е., Salomoni М. Electrochemical reaction orders: Applications to the hydrogen- and oxygen-evolution reactions // *Electrochim. Acta.* – 1964. – V. 9, - I. 12. – P. 1559-1615.
3. Trasatti S. Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation // *Advances in Electrochemical Science and Engineering.* Wiley-VCH Verlag GmbH, - 2008. - V. 2. - P. 1-85. 15.
4. Васильев Р.Б. Метод спектроскопии импеданса для исследования электрофизических свойств материалов. Москва, МГУ, 2011г.
5. Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова. Импедансная спектроскопия: теория и применение. М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 156 с.
6. S. Trasatti and O.A. Petrii, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 5, pp. 71 1-734, 1991.
7. Notoya R., Matsuda A. Determination of the rate of the discharge step of hydrogen ion on a hydrogenplatinum electrode in aqueous solutions by the galvanostatic transient method // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93, – I. 14. – P. 5521–5523.