

УДК 539.197

**В. Б. Дроздович**, доцент (БГТУ); **С. А. Жданок**, доктор физико-математических наук, академик НАН Беларуси; **В. В. Жилинский**, ассистент (БГТУ); **В. В. Чаевский**, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель (БГТУ)

### ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ НИКЕЛЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Определены параметры электролитического синтеза ультрадисперсных никелевых порошков размерностью 300–500 нм, изучены условия изготовления пористых электродов на основе порошка никеля и углеродных наноматериалов (УНМ). Установлено, что наиболее высокой электрокаталитической активностью характеризуются электродные материалы, содержащие порошок никеля и УНМ. Такие электродные материалы обладают повышенной водородосорбционной емкостью. Содержание в составе композита более 1 мас. % УНМ снижает значение перенапряжения выделения водорода на 0,15–0,20 В в 1 М КОН при плотности тока 0,2 А/см<sup>2</sup>.

The parameters of electrolytic deposition of ultra separated Ni powders presented 300–500 nm size particles were determined. The conditions of porosity electrodes formation based on Ni powder with carbon nanomaterials (CNM) were studied. It was determined that electrode materials consist of Ni powders with CNM possess most electrocatalytic properties while emitting high level of hydrogen sorbition capacity. Availability of more than 1 mass. % of carbon nanomaterials in composited materials is cause of dramatically decrease of absorbtion hydrogen to value in the field of potentials 0,15–0,20 V while current density of 0,2 A/sm<sup>2</sup> in alkaline solution.

**Введение.** Благодаря устойчивости никеля в щелочных растворах он находит все более широкое применение в электрокатализе. Область использования никелевых пористых материалов охватывает также изготовление электродов химических источников тока, электролизеров, топливных элементов, перспективы развития которых связаны с усовершенствованием электродов.

При конструировании электролизеров можно существенно снизить величины перенапряжения выделения водорода в результате подбора материала катода или покрытия, а также путем развития поверхности электродов, применения сеток, создания поверхностных скелетных катализаторов, использования пористых электродов [1].

В последнее время особое внимание в направлении исследования многослойных катализаторов уделяется углеродным наноматериалам (УНМ), так как композиты на основе нанотрубок, нановолокон и др., которые могут быть использованы как электродные материалы для обратимой водородной реакции [2], мало изучены.

Целью данной работы было получение ультрадисперсных порошков никеля для создания пористых электродных материалов, изучение электрокаталитических и водородосорбционных свойств композиционных материалов на основе порошка Ni и УНМ в щелочной среде.

**Экспериментальная часть.** Для получения никеля был использован стандартный электролит, который применяется при производстве порошков.

В качестве инертной фазы УНМ использовались наноуглеродные материалы насыпной плотностью до 0,8 г/см<sup>3</sup>, состоящие из аморфного углерода (не менее 59 вес. %), углеродных нановолокон диаметром 20–40 нм, длиной 1–15 мкм и многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20–80 нм и длиной 1–10 мкм, полученные из метановоздушной смеси в неравновесной плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении [3].

Морфология сформированных материалов и распределение элементов в полученных соединениях определялись методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1455VP и оптической микроскопии (микроскоп Carl Zeiss).

Электрокаталитические свойства полученных образцов изучались вольтамперометрически с линейной разверткой потенциала в 1 М КОН при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$ .

Для определения в полученных материалах анодного и катодного перенапряжения, исследования процессов сорбции-десорбции водорода и значений энергий активации катодного процесса при различных потенциалах в 1 М КОН при температуре  $t = 20^\circ\text{C}$  использовался метод кривых зарядов и температурно-кинетический метод.

**Результаты и их обсуждение.** Установлено, что для осаждения ультрадисперсного порошка Ni на катоде нужно стремиться к сочетанию высокой плотности тока, низкой концентрации ионов никеля, высокой проводимости электролита. Образование ультрадисперсного

порошка никеля происходит в области pH 4–7 при температуре 25–35°C.

В результате проведения эксперимента были получены серый и ультрадисперсный, обладающий хорошими магнитными характеристиками порошок никеля. Ультрадисперсный порошок Ni легко снимался с катода, часть порошка извлекалась из электролита методом магнитной сепарации. Затем порошок промывался дистиллированной водой. Сушка порошка осуществлялась на воздухе при температуре 50–60°C.

Данные РСМА показывают, что содержание никеля в порошке составляет 100 мас. %. Таким образом, из используемого электролита можно получать чистый порошок Ni.

Данные РЭМ-изображений поверхности полученного порошка никеля (рис. 1) свидетельствуют о чрезвычайно развитой поверхности порошка. Порошок представляет собой скопление агрегированных частиц очень мелкого размера. При значительном увеличении снимка ( $\times 5000$ ) можно установить средний размер частиц порошка (200–500 нм).

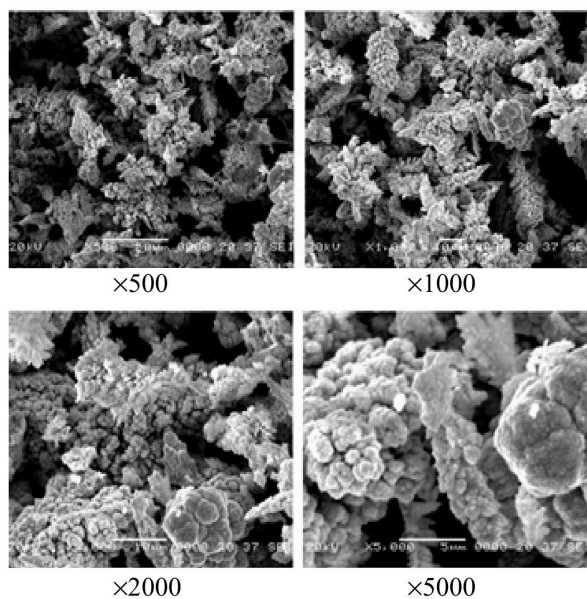


Рис. 1. РЭМ-изображение при различных увеличениях поверхности электролитического порошка никеля

Определены условия формирования композитов на основе порошка Ni и УНМ для получения пористых электродных материалов в виде дисков диаметром 1,5 см (рис. 2). Были испробованы различные режимы прессования. В конечном итоге был подобран максимально возможный режим: температура –  $(200 \pm 3)^\circ\text{C}$ , нагрузка –  $4,5 \text{ т/см}^2$ , время – 20 мин, так как повышение температуры и увеличение длительности прессования приводят к образова-

нию более плотных структур с меньшей пористостью.

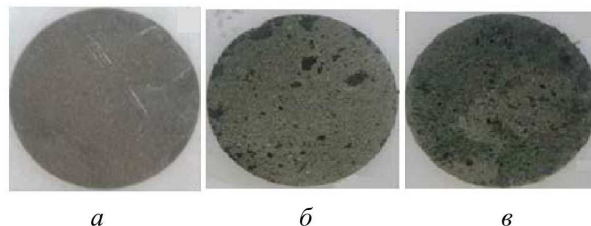


Рис. 2. Оптические снимки пористых электродных материалов:  
а – порошок Ni; б – порошок Ni + 1,5% УНМ;  
в – порошок Ni + 2,5% УНМ

На спрессованном из порошка никеля материале была снята циклическая  $iE$ -кривая в 1 М КОН (рис. 3). При циклировании происходит развитие поверхности таблетки, увеличиваются токи десорбции водорода и токи восстановления после поляризации в кислородной области. Потенциалы пиков десорбции водорода с увеличением тока десорбции смещаются в анодную область, а токи восстановления – в катодную область. Следовательно, при циклировании десорбируются прочносвязанные формы водорода и более глубоко восстанавливается окисленная поверхность никелевого электрода.

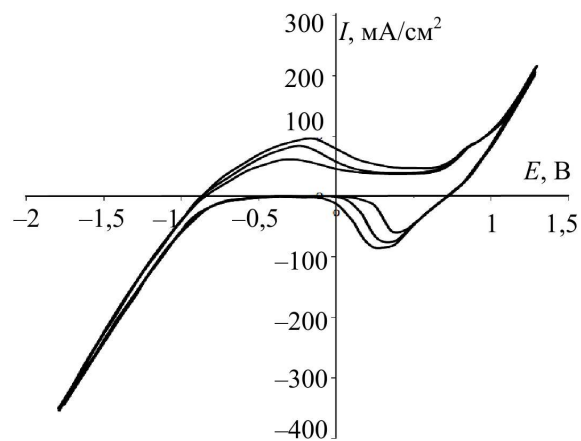


Рис. 3. Циклические вольтамперметрические  $iE$ -кривые в 1 М КОН на спрессованном электроде из электролитического порошка никеля

Были получены композиционные материалы на основе никелевого порошка и УНМ с различным содержанием УНМ в дисках: 0,5; 1; 1,5; 2,5; 5 мас. %. Порошок никеля и УНМ перемешивались механически и засыпались в пресс-форму с последующим добавлением связующего раствора.

Методом РЭМ установлено, что в процессе прессования практически не разрушаются агрегированные структуры порошка никеля,

вследствие чего полученный электрод обладает развитой поверхностью и пористостью.

На полученных пористых электродных материалах были сняты циклические  $iE$ -кривые в 1 М КОН [4]. На основании проведенных температурно-кинетических исследований пористых электродов было установлено, что при увеличении температуры с 17 до 70°C наблюдается снижение анодного и катодного перенапряжения (рис. 4). Следует отметить, что увеличение содержания УНМ в образцах Ni и УНМ при повышении температуры электролита активизирует процессы сорбции-десорбции водорода [4].

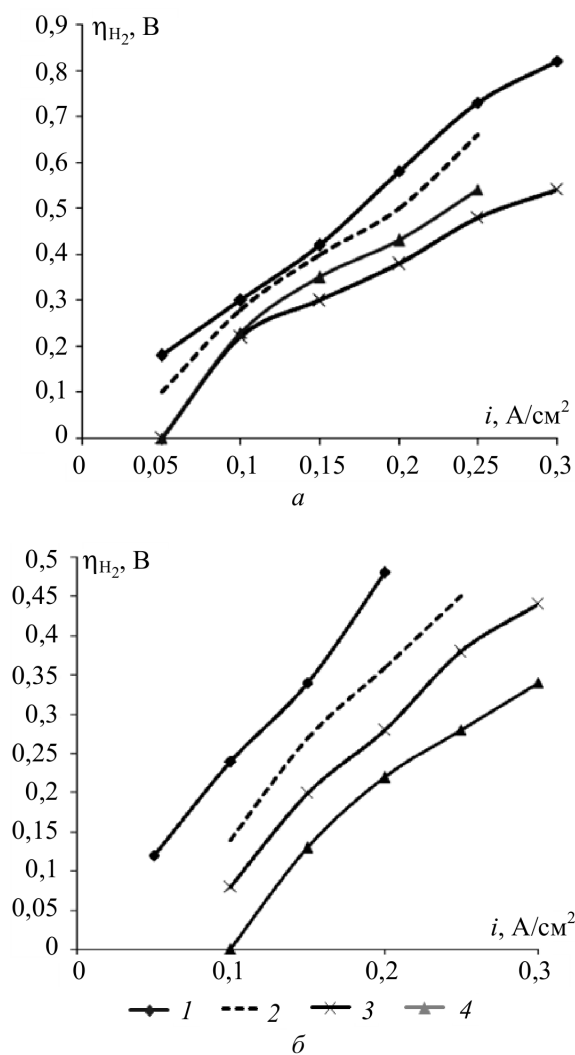


Рис. 4. Перенапряжение выделения водорода при различных плотностях тока для различных пористых материалов:  $a$  – при 17°C;  $b$  – при 70°C: 1 – порошок Ni; 2 – порошок Ni + 0,5% УНМ; 3 – порошок Ni + 1,5% УНМ; 4 – порошок Ni + 5% УНМ

В области потенциалов активного выделения водорода и кислорода перенапряжение для этих процессов на пористых материалах, со-

держащих УНМ, ниже по сравнению с пористым материалом, состоящим только из порошка никеля, что подтверждается данными, представленными на рис. 4. Введение в композиционный электродный материал УНМ более 1 мас. % снижает перенапряжение выделения водорода на 0,15–0,20 В при плотности тока 0,2 А/см<sup>2</sup> по сравнению с пористым материалом из порошка никеля без УНМ.

Методом снятия ЦВА  $iE$ -кривых с задержкой потенциала вблизи термодинамического потенциала выделения водорода и последующей анодной разверткой исследована поверхностная водородосорбционная способность материалов при различных потенциалах задержки (рис. 5). В начальный момент наблюдается резкое уменьшение тока наводороживания. Увеличение полученных параметров, характеризующих водородосорбционные свойства, с ростом потенциала поляризации свидетельствует о повышении активности протекаемого процесса выделения водорода и более высокой его проницающей способности.

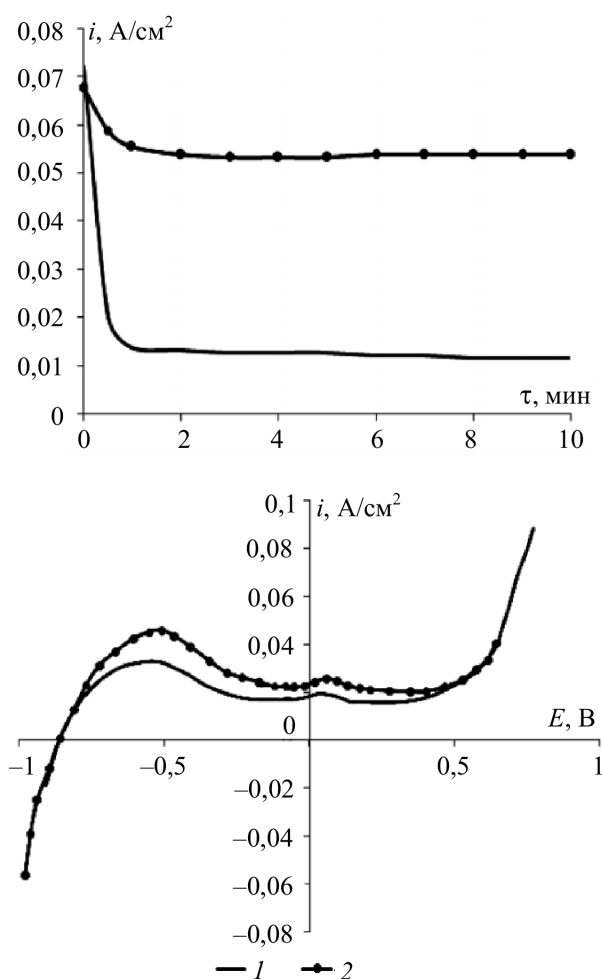


Рис. 5. Параметры наводороживания при -0,9 В (1) и -1 В (2) для электрода из порошка Ni и порошка Ni + 1,5% УНМ

Установлено, что при потенциале задержки  $-1$  В водородосорбционная емкость максимальна. Проведенные исследования показывают, что электродные материалы, содержащие порошок Ni и УНМ, обладают повышенной водородосорбционной емкостью.

**Заключение.** Определены параметры электролитического синтеза ультрадисперсных никелевых порошков размерностью 300–500 нм. Изучены условия изготовления пористых электродов на основе порошка никеля и УНМ. Полученные электроды обладают развитой поверхностью и пористостью. Введение в композиционный электродный материал более 1 мас. % УНМ снижает перенапряжение выделения водорода на 0,15–0,20 В при плотности тока 0,2 А/см<sup>2</sup>. Введение УНМ значительно увеличивает электрокаталитическую активность композиционных электродов в щелочном электролите.

#### Литература

1. Физические проблемы водородной энергетики / В. Б. Дроздович [и др.] // Материалы 4-й

Российской конф., СПб., 26–28 нояб. 2007 г. – СПб., 2007. – С. 56.

2. Водородная экономика и водородная обработка материалов / В. Б. Дроздович [и др.] // ВОМ-2007: труды V Междунар. конф., Донецк, 21–25 мая 2007 г. – Донецк, 2007. – С. 442.

3. Чаевский, В. В. Изучение состава и структуры Ni- и Cr-композиционных электролитических покрытий, содержащих углеродные наноматериалы, на стали / В. В. Чаевский, В. Б. Дроздович // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 96–98.

4. Электрокаталитические и водородосорбционные свойства пористых композиционных материалов на основе ультрадисперсного никелевого порошка и УНМ / В. Б. Дроздович [и др.] // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2010): тезисы II Междунар. науч. конф., Киев, 19–22 окт. 2010 г. / Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины. – Киев, 2010. – С. 566.

*Поступила 26.02.2011*