

Как видно из представленных данных (рис.1) для ацетилацетонатов Co(II) и Fe(II) с увеличением температуры от 20 до 40 °С увеличивается анодный выход по току, достигая 90% и более. Увеличение температуры от 40 до 50°С приводит к понижению анодного выхода по току на 10%. Электролиз с медным анодом показывает незначительную его чувствительность к изменению температуры в интервале 20-50 °С.

Выходы ацетилацетонатов кобальта и железа (рис.2) достигают максимума при 40 °С, в то время как с увеличением температуры выше 30 °С выход хелата меди начинает быстро снижаться. Его уменьшение при 50 °С более, чем в два раза по сравнению с выходом при 20 °С .

Таким образом, установлено, что при электрохимическом синтезе ацетилацетонатов кобальта и железа температурным оптимумом их проведения является 40 °С. Удержание данной температуры в ходе электролиза гарантирует максимальный выход по току целевого продукта. При электрохимическом синтезе бис-ацетилацетоната меди оптимальной является температура 20 °С, обеспечивающая почти 100% выход хелата.

УДК 66.087

Т.С. Кулошвили, Т.Н. Останина,
В.М. Рудой, А.Б. Даринцева
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН

Пористые материалы находят широкое применение в качестве электродов химических источников тока и в различных системах хранения электрической энергии. Перспективными материалами для изготовления каталитически активных пористых электродов являются металлические пены.

Металлические пены представляют собой объемные структуры, характеризующиеся наличием взаимосвязанных пор, стенки которых состоят из разветвленных дендритных частиц, с пористостью порядка 50% и широким распределением пор по размерам [1]. Подобные структуры получают за счет электрохимического осаждения металла, сопровождающегося интенсивным выделением водорода. В этом случае пузырьки водорода играют роль динамической матрицы

(темплата) [2], а металл кристаллизуется вокруг пузырьков газа. Соответственно, за счет изменения условий электролиза можно получать материалы с заданным размером пор. В связи с этим целью настоящей работы было изучение влияния состава электролита на процесс формирования и морфологию пористых осадков никеля.

Никелевые пены получали при плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$ [3] в течение 20 минут из сульфат-хлоридного (1 раствор) и хлоридного (2 раствор) электролитов. Составы растворов для получения никелевых пен представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы электролитов

Компонент электролита	Концентрация, моль/л	
	1 раствор	3 раствор [3]
NaCl	2,22	-
NH ₄ Cl	0,62	2,00
NiSO ₄	0,20	-
NiCl ₂	-	0,20
pH	3,5	3,3

Поляризационные исследования и получение никелевых осадков проводили в ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме, с помощью электрохимической станции Autolab PGSTAT 302N. Рабочий электрод штырькового типа был изготовлен из проволоки меди диаметром 1,2 мм и высотой 5 мм. Предварительно на поверхность электрода наносили слой никеля толщиной 5 мкм из электролита Уотса. Вспомогательным электродом являлась никелевая пластинка. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Для исследования процесса осаждения никелевых пен использовали установку, позволяющую одновременно проводить электрохимические измерения, фиксировать процесс роста осадка на видеокамеру и осуществлять сбор газообразного водорода с помощью бюретки и воронки, расположенных непосредственно над рабочим электродом.

В исследованных растворах осаждение никеля сопровождалось интенсивным выделением газообразного водорода. Плотность тока, при которой получали осадки, в 12 раз превышала предельную диффузионную плотность тока разряда никеля на гладком электроде. В условиях глубоких диффузионных ограничений для ионов никеля величина потенциала определялась кинетическими параметрами восстановления водорода. В процессе электроосаждения потенциал

электрода (рис. 1) постепенно смещался в область положительных значений, что связано с увеличением поверхности пористого осадка никеля и уменьшением плотности тока водорода. Колебания потенциала связаны с блокированием поверхности осадка пузырьками водорода (смещение потенциала в отрицательную область) и отрывом их от поверхности (увеличение потенциала). Большая амплитуда колебаний потенциала в 1 растворе свидетельствует об образовании более крупных пузырьков газа по сравнению с раствором 3.

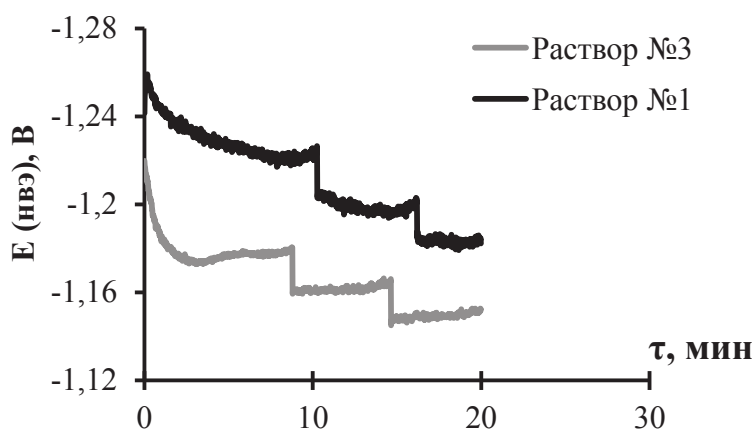


Рисунок 1 – Изменение потенциала в процессе электроосаждения никелевых пен в разных растворах

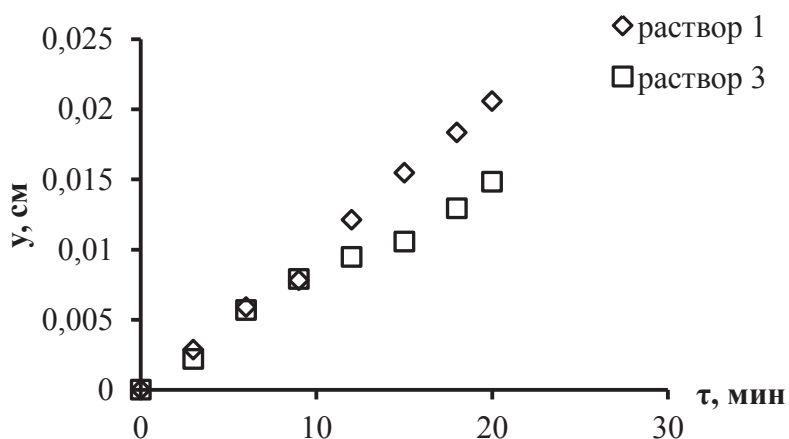


Рисунок 2 – Изменение толщины слоя пористого никеля в процессе электролиза в исследованных растворах

По видеозаписи процесса роста осадка никеля определили изменение во времени толщины пористого слоя y (рис. 2). В сульфат-хлоридном электролите (1) пористый осадок растет с постоянной

скоростью, тогда как в хлоридном электролите (2) через 10 минут рост замедляется.

По объему выделившегося водорода был рассчитан выход по току водорода и никеля ($V_{ТNi}$), что позволило определить массу пористого осадка:

$$m_{oc} = \frac{A_{Ni}}{2F} It V_{ТNi}$$

С учетом толщины пористого слоя (y) находили объем пористого осадка:

$$V_{oc} = \frac{\pi H}{4} ((d_0 + 2y)^2 - d_0^2)$$

Полученные параметры позволили рассчитать плотность никелевых пен $\rho_{oc} = m_{oc}/V_{oc}$ и их пористость $\beta_{oc} = 1 - \rho_{oc}/\rho_{Ni}$. Пористый осадок, полученный из хлоридного электролита (раствор 3) имел плотность $5,1 \text{ г/см}^3$ и пористость 43%, а из сульфат-хлоридного электролита (раствор 1) – $3,8 \text{ г/см}^3$ и 57%, соответственно.

Изучение морфологии пористых пленок никеля проводили с помощью металлографического микроскопа Olympus Vx-51 при увеличении в 200 раз. Анализ фотографий показал, что в хлоридном электролите средний размер крупных пор составляет 60 мкм, а в сульфат-хлоридном 180 мкм (рис. 3). При этом количество пор на единице поверхности пористого слоя в сульфат-хлоридном электролите меньше.

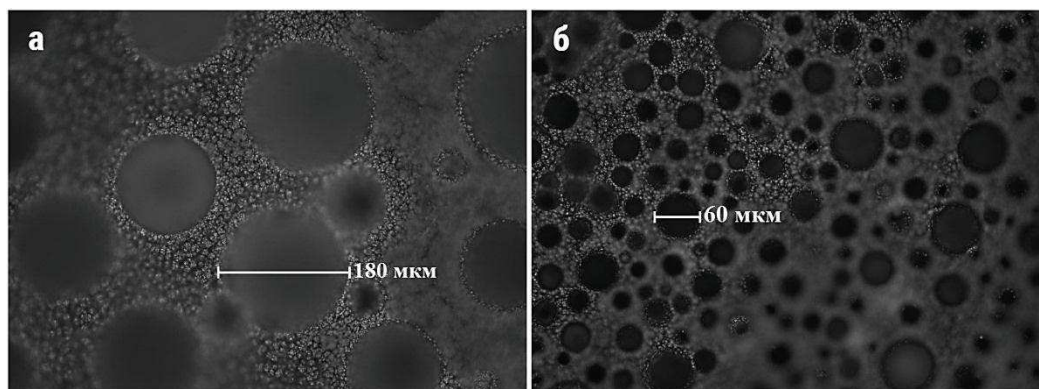


Рисунок 3 – Морфология поверхности никелевых пен, полученных из раствора 1 (а) и раствора 3 (б)

Наличие крупных пор в объеме никелевых пен связано с пузырьками водорода, блокирующими поверхности пористого осадка. Отрыв этих пузырьков и вызывает колебания потенциала. В промежутках между крупными порами формируется рыхлый никелевый осадок, состоящий из дендритных частиц и имеющих

разветвленную систему мелких пор. При наличии хорошей адгезии пористого осадка к поверхности электрода, такие структуры обладают высокой удельной поверхностью.

Таким образом, состав электролита оказывает влияние на плотность и общую пористость никелевых пен, а также на размер и количество крупных пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electrodeposition and characterization of nickel–copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors / S. Eugenio, T. M. Silva, M. J. Carmezim [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2014. – №44. – p. 455–465.

2. Plowman, B. J. Building With Bubbles: The Formation of High Surface Area Honeycomb-like Films via Hydrogen Bubble Templated Electrodeposition / B. J. Plowman, L. A. Jones, S. K. Bhargava // *Chemical Communications*. – 2015. – №51. – p. 4331-4346.

3. Marozzi, C.A. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes / C.A. Marozzi, A.C. Chialvo // *Electrochimica Acta*. – 2000. – №45. – p. 2111–2120.

УДК 544.653.23

Л.В. Ляшок, проф.к.т.н.,
В.П. Гомозов, доц.к.т.н.,
С.Г. Дерибо, доц.к.т.н.,
Водолажченко С.А. аспирант
НТУ «ХПИ» Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРТСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Нанопористый оксид ниобия, сформированный с помощью электрохимического метода, может иметь аморфную или кристаллическую структуру с управляемой наноструктурированной морфологией поверхности и быть использован для создания композиционных материалов [1]. Анодная оксидная пленка (АОП) на ниобии обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает ее перспективной с практической точки зрения. Данный материал характеризуется возможностью эффективного применения для создания широкого