

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ
НИКЕЛЕВЫХ ПЕН И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПО
ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

В настоящее время металлические пены широко используются как подложки для катализаторов различных реакций, так и в качестве электродов для конденсаторов и химических источников тока. Один из способов получения металлических пен – электрохимический метод динамической матрицы из пузырьков водорода (ДНВТ) [1]. В основе данного метода лежит реакция выделения водорода, протекающая параллельно с восстановлением металла на катоде. Пузырьки выделяющегося водорода играют роль своеобразной матрицы: они блокируют часть поверхности электрода, и металл осаждается на участках между пузырьками. Полученные данным методом осадки характеризуются наличием макро- и микро- пористости [2]. Макро поры образуются вследствие отрыва пузырьков водорода с поверхности электрода. Микропористость обусловлена дендритной структурой осадка между макро порами. Высокая пористость пен обеспечивает высокую площадь поверхности, что позволяет существенно повысить эффективность электрохимических реакций за счет снижения перенапряжения электродных реакций.

Целью данной работы являлось исследование влияния плотности тока на структуру и каталитические свойства пористых никелевых материалов (пен). Получение никелевых пен проводили в гальваностатическом режиме при начальной плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$ (Пена 1) и $0,5 \text{ А/см}^2$ (Пена 2) в течение 5 минут из хлоридного раствора ($0,2 \text{ М NiCl}_2$, $2 \text{ М NH}_4\text{Cl}$, $\text{pH}=3,2$). В качестве рабочих электродов использовали пластинку из медной фольги с нанесённым на неё гальваническим никелевым покрытием толщиной 9 мкм . Площадь рабочей поверхности электрода составляла $0,54 \text{ см}^2$. Вспомогательным электродом и электродом сравнения служили никелевая пластина и хлоридсеребряный электрод, соответственно. Водород, выделяющийся параллельно с осаждением пористого осадка, собирали при помощи бюретки, заполненной электролитом и размещенной над рабочим электродом. Для определения толщины осадков никеля изготавливали шлифы. Морфологический анализ полученных пен проводили при помощи металлографического микроскопа Olympus Vx-51 и электронного сканирующего микроскопа Tescan VEGA 3. Поляризационные исследо-

вания и получение никелевых осадков проводили в ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме, с помощью электрохимической станции Autolab PGSTAT 302N.

В результате морфологического анализа было установлено, что при увеличении плотности тока с $0,3 \text{ A/cm}^2$ до $0,5 \text{ A/cm}^2$ среднее количество макро пор возросло с 55 шт/мм^2 до 134 шт/мм^2 . При этом распределение диаметров макро пор по размерам при увеличении плотности тока практически не изменилось (Рис.1) . В обоих случаях основная часть пор имела диаметры от 30 до 40 мкм.

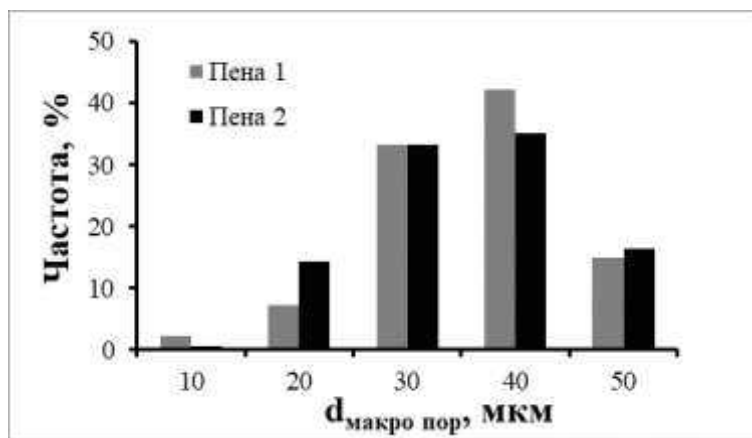


Рисунок 1 – Диаграмма распределения макро пор по размерам

По объему водорода, выделившегося во время электролиза, были рассчитаны значения выходов по току водорода и никеля. Затем по закону Фарадея с учетом выхода по току для никеля была определена масса осадка (m_{oc}). По полученным данным, с учетом толщины осадка (h) была рассчитана общая пористость полученных пен:

$$\beta = 1 - \frac{m_{oc}}{S_{эл-да} \cdot h \cdot \rho_{Me}}$$

Общая пористость Пен 1 и 2 соответственно равна 0,41 и 0,22. Пористость пены 1 намного выше несмотря на то, что количество макро пор на единицу поверхности для данной пены ниже. Общая пористость включает в себя макро и микро поры. Следовательно, можно предположить, что основной вклад в общую пористость Пены 1 вносят микро поры, которые представляют собой пространство между ветвями дендритов, растущих между макро порами. Наличие микропористости было подтверждено снимками с электронного микроскопа (рис.2).

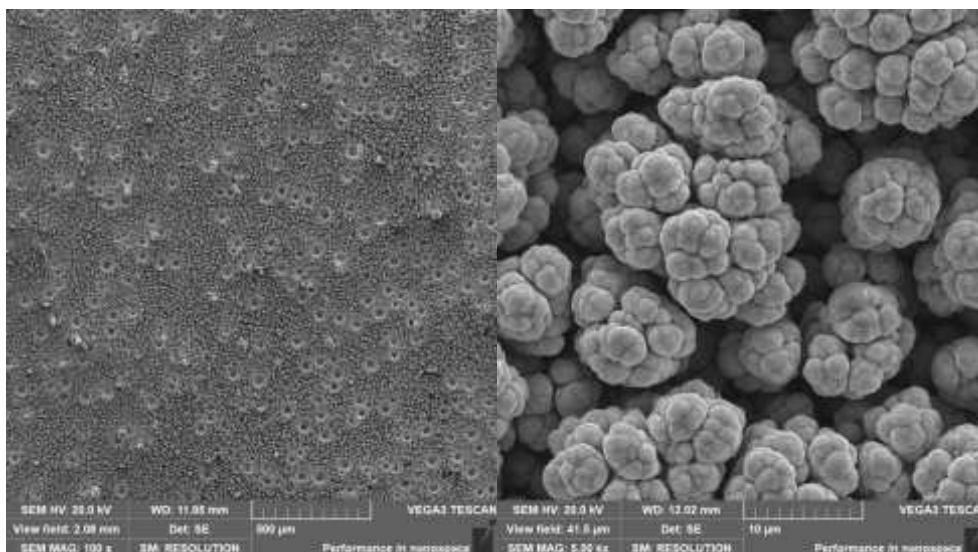


Рисунок 2 – Структура никелевой пены полученной при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ (Пена 1)

Для исследования кинетики процесса выделения водорода на полученных образцах поляризационные кривые снимали в растворе 1 M NaOH при скорости развертки потенциала 3 мВ/с . Вид полученных зависимостей представлен на рис. 3

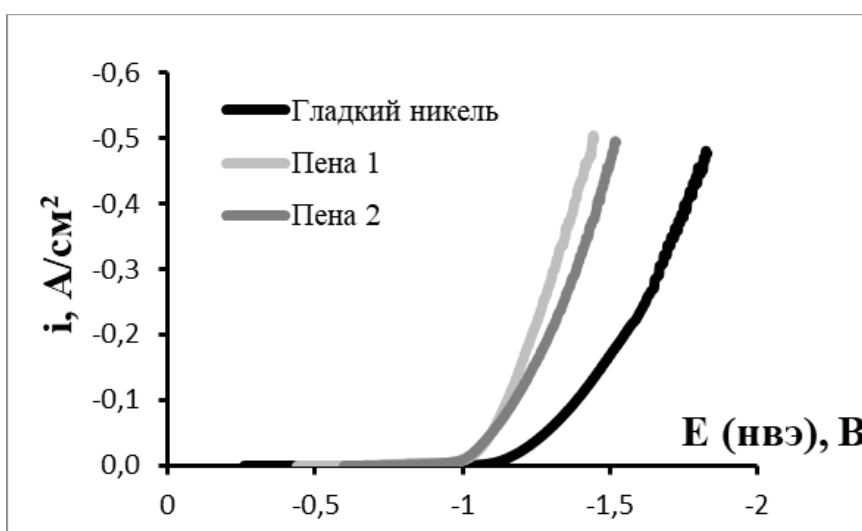


Рисунок 3 – Кривые выделения водорода в растворе 1 M NaOH

В качестве критерия эффективности никелевой пены, как катодного материала, рассматривали разницу катодных потенциалов (ΔE) выделения водорода на пене и на гладком никеле при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$. Для Пены 1 $\Delta E = 0,393 \text{ В}$, для Пены 2 разница составила $0,315 \text{ В}$. Результаты поляризационных исследований соотносятся с результатом морфологического анализа. Более высокая эффективность

Пены 1 в качестве материала для выделения водорода может быть связана с большей пористостью и наличием разветвлённой структуры дендритов (микропористость), что обеспечивает большую площадь поверхности, доступной для выделения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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 // Chem. Commun. – 2015. – №51. – p. 4331-4346.

2. Nikolić, N.D. Effect of the electrolysis regime on the structural characteristics of honeycomb-like electrodes / N.D. Nikolić, G. Branković, M.G. Pavlović // Maced J Chem Chem Eng. – 2013. – №32. – P. 79–87.