

УДК 66.087.7

Трофимова Т.С., Магафурова М.С., Останина Т.Н., Рудой В.М.

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Российская Федерация

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПЕН

В настоящее время остро стоит проблема синтеза экологически чистого топлива – водорода. Поиск каталитически активных материалов имеет первостепенное значение для повышения эффективности процесса получения водорода щелочным электролизом. С этой точки зрения представляет интерес синтез пористых электродов с заданными свойствами [1]. Металлические пены, обладающие высокой удельной поверхностью, получают электролизом при высоких токах, когда осаждение металла сопровождается интенсивным выделением газообразного водорода. При этом пузырьки водорода играют роль динамической матрицы (темплата) [2]. Металл кристаллизуется вокруг пузырьков газа, образующих на поверхности осадка макропоры. Преимуществом электролитического метода получения металлических пен является возможность влиять на процесс формирования и структуру пористого осадка с помощью состава электролита и режима электролиза. Размер и количество крупных пор определяется размером пузырьков водорода и интенсивностью их удаления с поверхности осадка, поэтому введение в электролит добавок, повышающих смачиваемость поверхности, позволит изменить структуру пены. Целью настоящей работы являлось изучение влияния добавок лаурилсульфата натрия и Triton X-100 на свойства никелевых пен, полученных электролизом.

Пористые никелевые осадки получали в гальваностатическом режиме при плотности тока равной $0,3 \text{ А/см}^2$ из электролита, содержащего $0,2 \text{ моль/л NiCl}_2$ и $2 \text{ моль/л NH}_4\text{Cl}$ [3]. Концентрация лаурилсульфата натрия в растворе составляла $0,02 \text{ г/л}$ и Triton X-100 – 2 мл/л . В качестве подложки использовали медную фольгу, на которую предварительно наносили слой никеля толщиной 4 мкм из электролита Уотса при плотности тока $1,5 \text{ А/дм}^2$. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 302N. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую пластину, потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода.

Кривые изменения потенциала в процессе электроосаждения пористых осадков никеля представлены на рисунке 1.

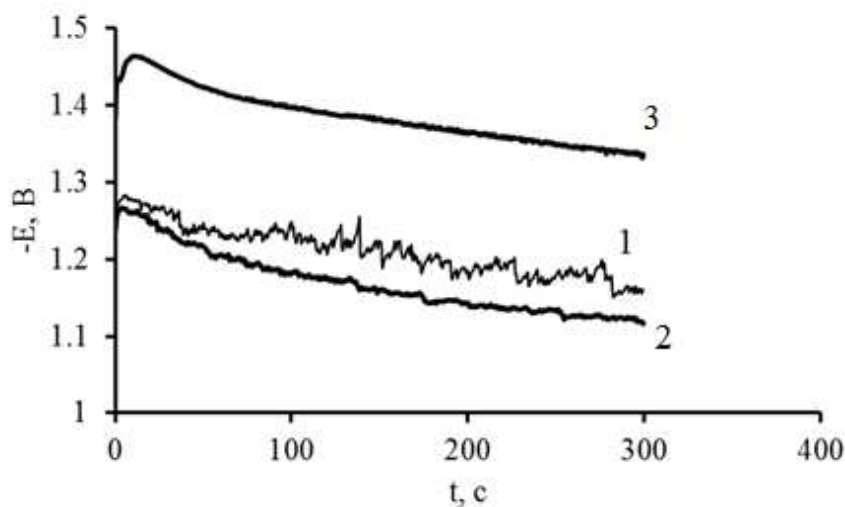


Рис 1. Изменение потенциала в процессе электроосаждения пористых осадков никеля: 1 – электродит без ПАВ, 2 – электродит с лаурилсульфатом натрия, 3 – электродит с Triton X-100.

Колебания потенциала на кривых (рис 1) связаны с отрывом пузырьков водорода, поэтому амплитуда колебаний потенциала зависит от размера пузырьков водорода. Размер пузырьков водорода в электродите без ПАВ максимальный и уменьшается при введении ПАВ. Существенный сдвиг потенциала при осаждении пены в электродите с Triton X-100 свидетельствует о том, что истинная площадь поверхности рабочего электрода меньше, чем в остальных растворах. Этот вывод подтверждают микрофотографии внешней поверхности осадков (рис 2), полученные на оптическом микроскопе Olympus Vx-51 при разрешении 100 мкм.

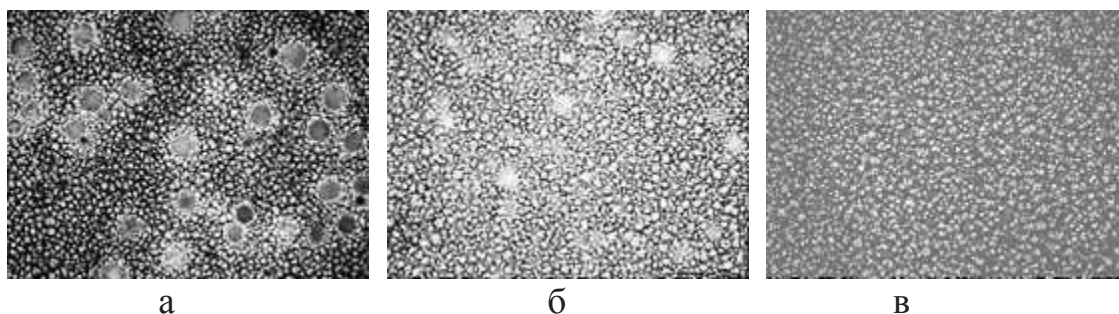


Рис 2. Микрофотографии поверхности осадков никеля, полученных в течение 5 минут: а – электродит без ПАВ, б – электродит с лаурилсульфатом натрия, в – электродит с Triton X-100

В электролите без ПАВ (рис 2,а) и в присутствии лаурилсульфата натрия (рис 2,б) были получены пены, на поверхности которых хорошо видны крупные поры, а между ними дендритный осадок. Вследствие интенсивного выделения мелких пузырьков газа в электролите с Triton X-100 формировался дендритный осадок никеля, но образования крупных пор не наблюдали (рис 2,в).

Морфологию поверхности изучили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA.

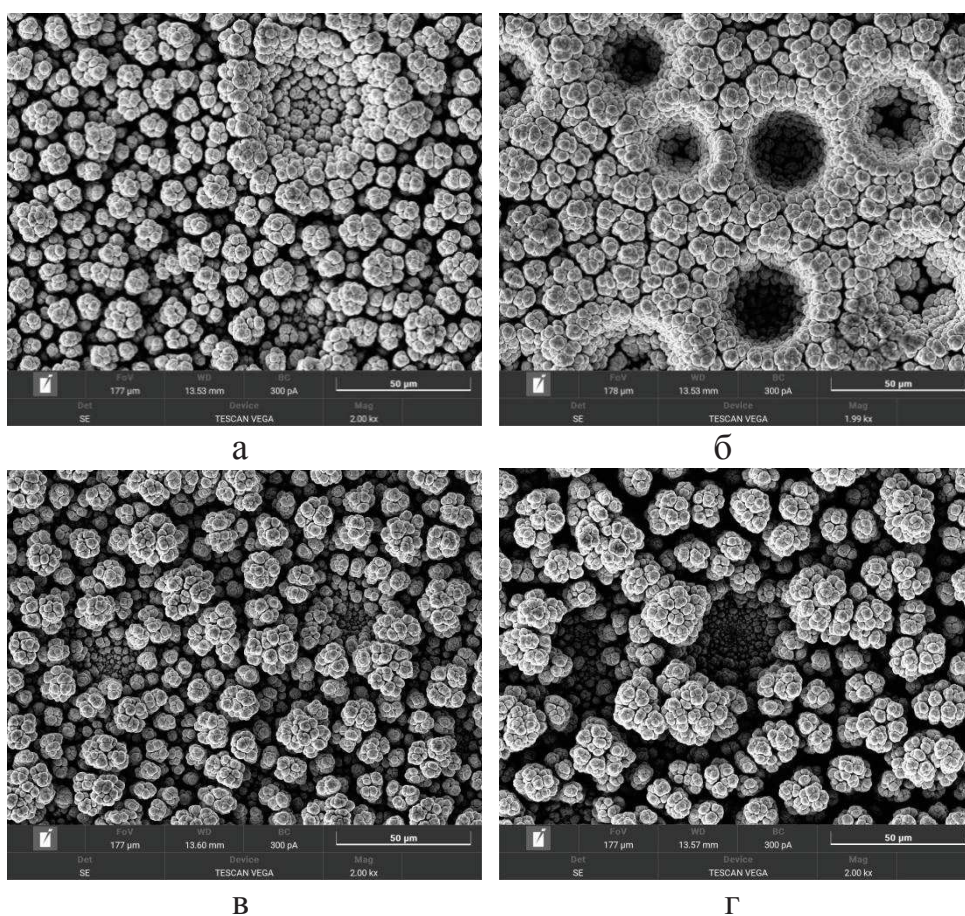


Рис 3. Морфология пористых осадков никеля, полученных в электролите без ПАВ (а, б) и с добавкой лаурилсульфата натрия (в, г). Время электроосаждения, мин: а, в – 5 и б, г – 10.

Анализ микрофотографий (рис 3) показал, что осадки, полученные в растворе без ПАВ и с добавкой лаурилсульфата натрия, характеризуются наличием микропористости. Извилистые микропоры представляют собой пространство между ветвями и отдельными дендритами. При введении в раствор добавки средний размер крупных пор (d_{max}) уменьшался (таблица 1), а суммарная пористость

осадков увеличивалась. Так при использовании электролита без добавок общая пористость осадков составила 37%, а в присутствии лаурилсульфата натрия – 48%. Увеличение общей пористости связано с тем, что дендритный осадок получается более рыхлым, то есть возрастает микропористость. Однако, это несколько снижает адгезию пористого осадка к поверхности подложки.

Для оценки электрокаталитических свойств по отношению к реакции выделения водорода были получены катодные поляризационные кривые в растворе 1 моль/л NaOH на пористых осадках никеля, которые осаждали в течение 5 минут. Каталитическую активность оценивали по величине деполяризации, которую рассчитывали как разницу потенциалов на электроде с пористым осадком и на гладком никелевом электроде при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$: $\Delta E = E_{dep} - E_{sm}$.

Представленные в таблице 1 результаты свидетельствуют о том, что изменение морфологии пористых осадков никеля при введении в электролит ПАВ, способствует увеличению их каталитической активности.

Таблица 1 – Влияние ПАВ на деполяризацию процесса получения водорода в растворе 1 моль/л NaOH при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$

Параметр	Наличие добавки в электролите осаждения пористых осадков никеля		
	Без добавки	Лаурилсульфат натрия	Triton X-100
ΔE , мВ	357	445	395
d_{max} , мкм	36	26	–

ЛИТЕРАТУРА

1. Кубрак П.Б. Электрокаталитические и водородосорбционные свойства никелевых пористых электродов / П.Б. Кубрак, В.Б. Дроздович, И.М. Жарский, С.А. Жданок // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2010. - № 3. – С. 5-9
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.