

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН ПО ОТНОШЕНИЮ К АНОДНОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ

Водород – перспективный экологически чистый источник энергии. Одним из способов его получения является щелочной электролиз, который сопровождается выделением водорода и кислорода. Эти реакции, как правило, протекают при довольно высоких перенапряжениях, поэтому для снижения энергозатрат широко используются электроды с высокоразвитой поверхностью. К таким каталитически активным материалам относятся никелевые пены, которые получают электролитически с использованием динамической матрицы из пузырьков водорода при высоких плотностях тока [1]. В дальнейшем пены никеля могут служить носителями катализаторов – как катодных, так и анодных.

Целью настоящей работы являлась оценка эффективности использования электролитических никелевых пен для снижения анодного перенапряжения при электролизе воды.

Рабочие электроды были изготовлены из медных пластин, на поверхность которых предварительно наносили слой никеля толщиной 9 мкм из электролита Уоттса (280 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 г/л NaCl , 35 г/л H_3BO_3) при плотности тока $0,015 \text{ A/cm}^2$. На одной из сторон пластины выделяли квадрат площадью $0,42 \text{ cm}^2$, который являлся поверхностью рабочего электрода при получении пен. Остальную поверхность электрода изолировали при помощи поливинилхлоридного лака и тефлоновой ленты.

Пены никеля осаждали из раствора $0,2 \text{ M NiCl}_2$, $2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ ($\text{pH} = 3,2$) [2] при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расчете на начальную геометрическую поверхность. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую пластину. Электрохимические измерения проводили при помощи электрохимической станции Solartron 1280С. Пены никеля осаждали в течение 5 и 10 минут, после чего образцы тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Рабочие электроды взвешивали до и после электролиза для определения

выхода по току никеля. Выход по току практически не менялся и составил ~69 %.

Для оценки каталитических свойств пен по отношению к реакции выделения кислорода снимали анодные поляризационные кривые в растворе 1 М NaOH при скорости развертки потенциала 1 мВ/с на гладком никелевом покрытии и на пенах разной толщины. Все расчеты были отнесены к геометрической площади (0,42 см²). В том же растворе снимали импедансные спектры с амплитудой входного сигнала 10 мВ в диапазоне частот от 20 кГц до 0,1 Гц для определения сопротивления переноса заряда. Поляризационные и импедансные характеристики полученных материалов сравнивали со свойствами гладкого никелевого покрытия. Рабочим электродом была никелевая пена. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали платиновую пластину и хлоридсеребряный электрод, соответственно. Потенциалы были пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода.

Толщину никелевых осадков оценивали по фотоизображениям шлифа поперечного сечения электрода с осадком с помощью металлографического микроскопа Olympus BX-51. Анализ микрофотографий внешнего вида электродов позволил определить размер и количество крупных пор на внешней поверхности пены.

С помощью электронного сканирующего микроскопа Tescan VEGA 3 была исследована морфология никелевых пен.

Исследования в 1 М NaOH показали, что анодные кривые, снятые на электродах с пенами никеля, смещены в область более отрицательных значений потенциалов (рис. 1) по сравнению с кривой на гладком никелевом электроде, т. е. выделение кислорода на пенах протекает с меньшим перенапряжением.

В качестве критерия эффективности никелевой пены как анодного материала рассматривали разницу анодных потенциалов выделения кислорода на гладком никеле ($E_{\text{глад}}$) и на пене ($E_{\text{пены}}$) при плотности тока 0,3 А/см² (рис. 1): $\Delta E_{\text{эф}} = E_{\text{глад}} - E_{\text{пены}}$. Чем толще никелевый осадок, тем больше поверхность, на которой выделяется кислород. При этом растет доля крупных пор, через которые происходит эвакуация пузырьков кислорода, а их средний размер уменьшается незначительно (рис. 2). Эти факторы приводят к снижению анодного перенапряжения (табл. 1).

Для фитинга импедансных спектров была использована эквивалентная схема (рис. 3), состоящая из сопротивления раствора R_1 и элемента постоянной фазы CPE , соединенного параллельно с сопротивлением переноса заряда R_2 . Элемент CPE позволяет учесть

распределение емкости двойного слоя на пористой поверхности электрода. Анализ годографов (рис. 3) показал, что использование никелевых пен в качестве анода позволяют на порядок снизить сопротивление переноса заряда R_2 (табл. 2), что так же свидетельствует о снижении анодного перенапряжения по сравнению с гладким никелевым электродом.

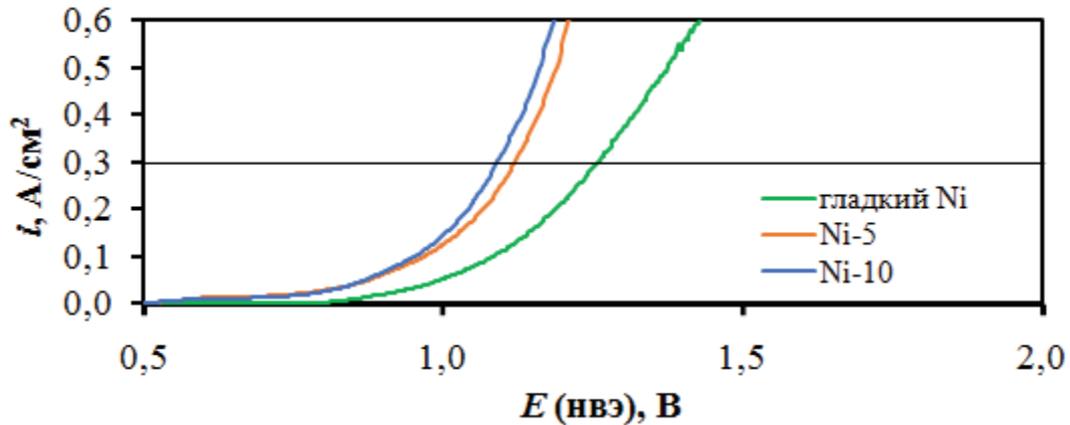


Рис. 1. Поляризационные кривые в растворе 1 М NaOH на гладком электроде и на пенах, полученных за 5 (Ni-5) и 10 (Ni-10) минут.

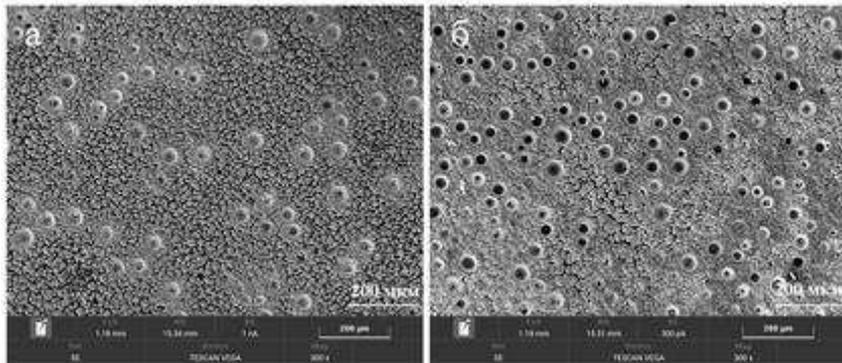


Рис. 2. Микрофотографии электродов с пенами никеля, полученными при $0,3 \text{ A/cm}^2$ за 5 (а) и 10 (б) минут.

Таблица 1 – Макропористость и эффективность никелевых пен

	Толщина пены, мкм	Доля макропор	Средний размер пор, мкм	$\Delta E_{\text{эф}}$, мВ
Ni-5	32	0,20	23	138
Ni-10	61	0,25	21	167

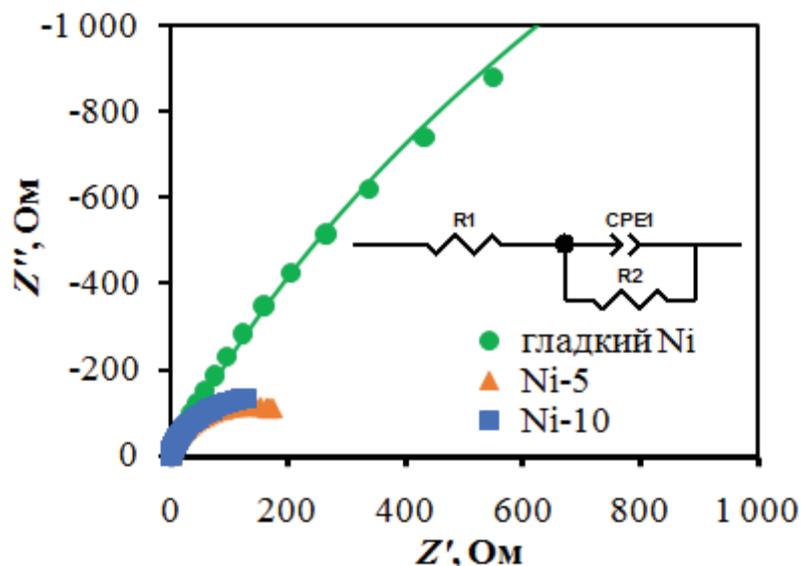


Рис. 3. Импедансные спектры, снятые в 1 М NaOH на гладком электроде и на пенах, полученных за 5 (Ni-5) и 10 (Ni-10) минут.

Таблица 2 – Параметры эквивалентной схемы

	R_1	$CPE-T$	$CPE-p$	R_2
гладкий Ni	0,97	0,0002	0,76	6095
Ni-5	1,30	0,0032	0,88	284
Ni-10	1,31	0,0054	0,88	334

Таким образом, при увеличении толщины никелевой пены происходит снижение перенапряжения выделения кислорода в растворе щелочи и повышение эффективности пен никеля как анодного материала при электролизе воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

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. – Vol. 51. – P. 4331–4346.
2. Trofimova, T.S. Modelling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction / T.S. Trofimova, T.N. Ostanina, V.S. Nikitin, V.M. Rudoi, N.I. Ostanin, A.A. Trofimov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 16857–16867.