

## СРАВНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОСАДКОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Одним из способов повышения производительности электрохимических аппаратов является увеличение площади реакционной поверхности без изменения геометрических размеров электродов, т.е. использование трехмерных пористых электродов [1]. Основным недостатком таких электродов является неравномерность распределения скорости электрохимической реакции по толщине пористого электрода.

В работе рассмотрена возможность применения электролитических осадков для ускорения реакции выделения водорода. Полученные из водных растворов электролитические рыхлые осадки металлов имеют разветвленную дендритную структуру частиц, высокую чистоту и обладают большим диапазоном эксплуатационных характеристик, в том числе высокой удельной поверхностью.

Целью данной работы является исследование каталитической активности дендритных медных и никелевых осадков. Электролиз медного осадка проводили из раствора 0,2 моль/л  $\text{CuSO}_4$  и 1,63 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , никелевого осадка – 0,2 моль/л  $\text{NiCl}_2$  и 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH=4). Рыхлые осадки получали в ходе гальваностатического электролиза при плотности тока превышающей предельную в 4 раза. Все исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата AutoLAB PGSTAT 302N (Metrohm AG, Швейцария).

Предварительно методом вольтамперометрии были установлены значения предельных плотностей тока, которые составили 214  $\text{A}/\text{m}^2$  для восстановления меди и 298  $\text{A}/\text{m}^2$  для восстановления никеля.

Гальваностатический электролиз по получению дендритных осадков проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разной продолжительностью от 5 до 40 минут с шагом 5 минут. В качестве рабочего электрода использовали стрежневой медный электрод, вспомогательным электродом служила пластина из исследуемого металла, расположенная по краям стеклянного электролизера, потенциал рабочего электрода фиксировали относительно хлорид серебряного электрода сравнения. По окончании

каждого опыта осадок отмывали в дистиллированной воде и ацетоне, а также проводили фотографирование осадков с использованием микроскопа ММУ-3 дооборудованного цифровым фотоаппаратом Sony  $\alpha$ 5000, через микрофотонасадку МНФ-11 (рис. 1). При увеличении времени электролиза поры в осадке становятся более глубокими и редкими.

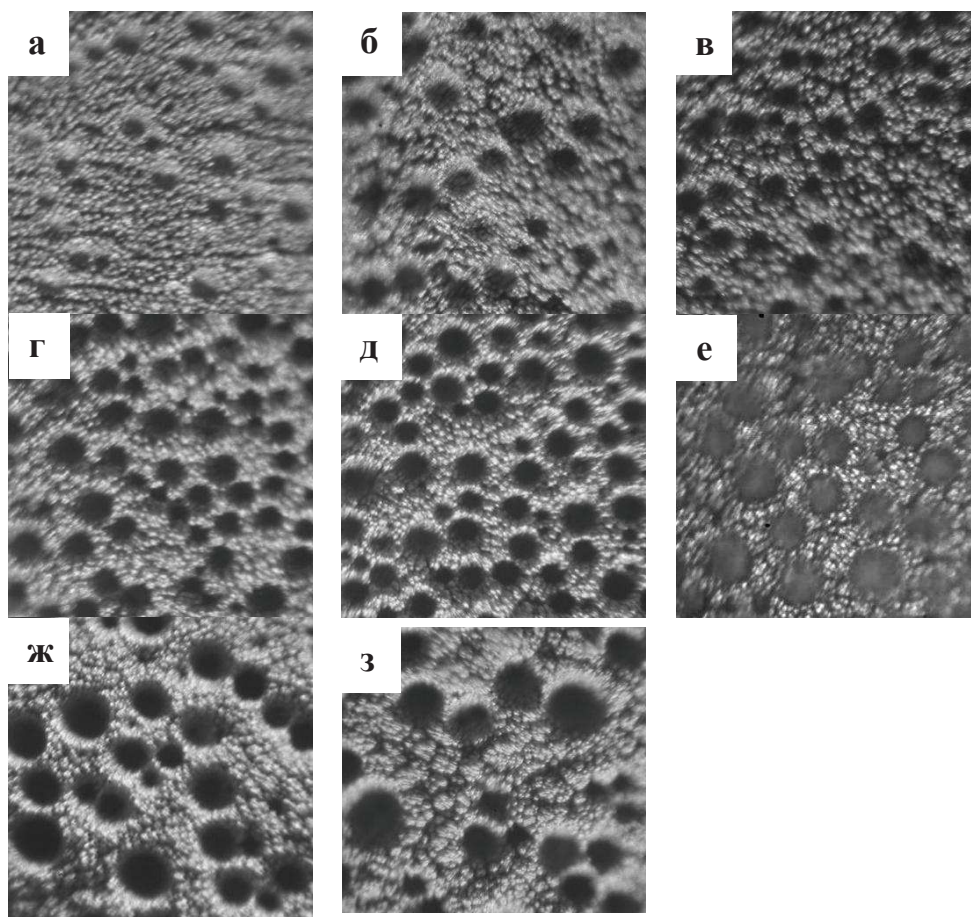


Рис. 1. Никелевый дендритный осадок, полученный при разной продолжительности процесса, мин: 5 (а), 10 (б), 15 (в), 20 (г), 25 (д), 30 (е), 35 (ж), 40 (з) при увеличении  $\times 35$ .

Далее электроды с медным и никелевым осадками погружали в раствор 1 моль/л NaOH и катодно поляризовали электроды от бестокового значения на 1 В и 0,6 В, соответственно. Полученные поляризационные кривые восстановления водорода пересчитывали в координаты уравнения Тафеля и на интервале плотностей тока от 0,01 до 0,04 А/см<sup>2</sup> для медного осадка и от 0,01 до 0,06 А/см<sup>2</sup> для никелевого осадка (рис. 2) оценивали их каталитическую активность по величине свободного коэффициента уравнения Тафеля – постоянной  $a$ . С уменьшением значения постоянной  $a$  уравнения

Таблица облегчается протекание реакции восстановления водорода. Экспериментально полученные значения постоянной  $a$  для осадков представлены в таблице.

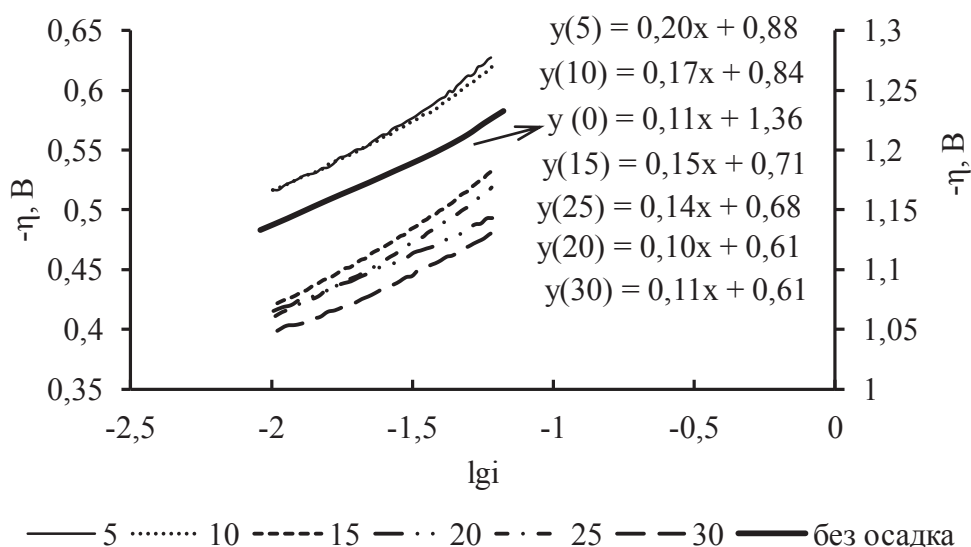


Рис. 2. Зависимость выделения водорода на никелевом осадке, полученном при разной продолжительности электролиза (указана цифрами в мин на диаграмме)

Таблица 1 – Значения свободного коэффициента уравнения Тафеля для пористых осадков меди и никеля

| t, мин                   | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $a(\text{Cu}), \text{В}$ | 1,39 | 1,45 | 1,53 | 1,52 | 1,54 | 1,40 | -    | -    |
| $a(\text{Ni}), \text{В}$ | 0,88 | 0,84 | 0,71 | 0,61 | 0,68 | 0,61 | 0,69 | 0,67 |

Присутствие на поверхности электрода даже небольшого слоя осадка никеля приводит к снижению перенапряжения выделения водорода с 1,36 В до 0,88 В в выбранном интервале плотностей тока. Согласно полученным результатам, никелевый осадок, полученный за 20 и 30 минут электролиза показал одинаковую активность. При увеличении продолжительности электролиза не происходит быстрого нарастания каталитических свойств пористых осадков. При длительном электролизе тонкие поры со временем срастаются, остаются только редкие крупные поры, поэтому выделяющийся газообразный водород блокирует часть поверхности пор, зарабатывается в дендритный осадок, тем самым снижая его активность.

Нарастание слоя дендритного осадка меди приводит к увеличению значения постоянной  $a$  уравнения Тафеля. Одинаковой каталитической активности следует ожидать от дендритного осадка меди, полученного за 5 и 20 минут электролиза.

В дальнейшем предполагается проведение исследований по получению дендритного медно-никелевого осадка и оценка его каталитических свойств. Введение дендритного медного осадка в подслой перед осаждением никеля позволит получить осадок, обладающий более разветвленной структурой, при этом снизить расходы никеля на получение подобных структур. Необходимо также установить взаимосвязь свойств образующихся осадков (пористость и плотность) с их каталитическими свойствами [2]. Проведение лабораторного тестирования образцов в гальваностатических условиях при рабочей плотности тока позволит обоснованно выбрать осадок, который можно рекомендовать в качестве катода для электрохимического синтеза выделения водорода.

Проведенные исследования показали, что дендритный осадок никеля обладает меньшим значением постоянной  $a$  уравнения Тафеля, следовательно, он характеризуется лучшими электрокаталитическими свойствами при катодном выделении водорода, чем медный.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Варенцов В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч. 1. – Трехмерные проточные электроды. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2005. – 120 с.
2. Влияние плотности тока на электроосаждение никелевых пен и их каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода. / Т.С. Трофимова, Т.Н. Останина, М.И. Деменева // Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 19–21 янв. 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. С. 221-224.