

УДК 544.654.2

Т.С. Трофимова, Е. Мазурина, А. Гордеева, Т.Н. Останина
Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина
(г. Екатеринбург, Российская Федерация)

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕН НИКЕЛЯ

Использование электродов, обладающих высокоразвитой поверхностью, позволяет существенно снизить катодное перенапряжение при получении водорода щелочным электролизом и тем самым уменьшить энергозатраты процесса в целом. Особый интерес с этой точки зрения представляют электролитические пены никеля, которые получают электроосаждением из хлоридных электролитов. Электролиз проводят при высоких токах, когда восстановление никеля сопровождается интенсивным выделением пузырьков водорода. При этом электроосаждение никеля происходит в пространстве между пузырьками водорода (электрохимический метод динамической матрицы из пузырьков водорода ДНВТ), что приводит к формированию пористых структур, имеющих большое количество крупных пор. Достоинством электрохимического метода является возможность влиять на пористую структуру и каталитические свойства пен с помощью таких параметров как величина плотности тока, состав раствора, толщина осадка, наличие в растворе поверхностно-активных веществ и других. Проведенные ранее исследования показали [1], что повышение плотности тока до 0,9 и 1,2 А/см² позволяет получать пены, которые характеризуются стабильной структурой вплоть до толщины 150-200 мкм.

Целью настоящей работы была оценка стабильности каталитических свойств электролитических никелевых пен с помощью гальваностатического метода и метода циклической вольтамперометрии.

Пены никеля получали из раствора, содержащего 0,2 моль/л NiCl₂ и 2 моль/л NH₄Cl (рН 3,2) при плотностях тока 0,9 и 1,2 А/см² в течение 5, 10 и 15 минут. Для оценки стабильности каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции получения водорода проводили поляризационные измерения в растворе 1 моль/л NaOH. В качестве рабочего электрода использовали электроды с предварительно нанесенными пенами никеля. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. Вспомогательным электродом служил графитовый стержень. Толщину пен оценивали по микрофотографии скола пористого осадка (рис. 1) с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 4 (TESCAN, Чехия). Результаты измерений толщины осадков представлены в таблице 1.

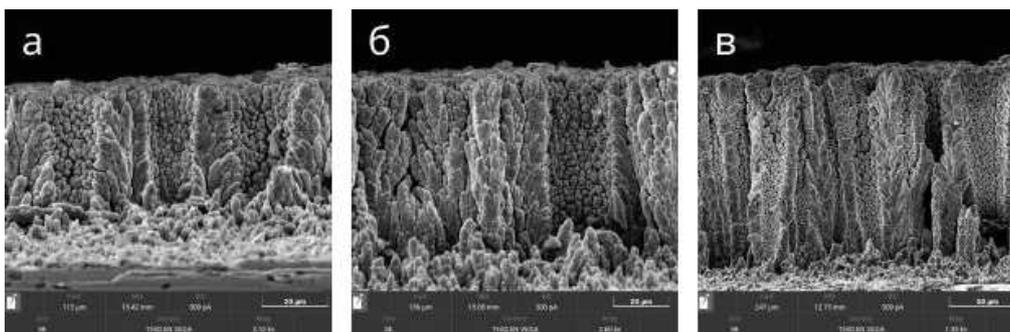


Рисунок 1 – Микрофотографии никелевых пен, полученных при плотности тока $0,9 \text{ A/cm}^2$ в течение 5 (а), 10 (б) и 15 (в) минут электролиза

Таблица 1 – Толщина электролитических пен никеля

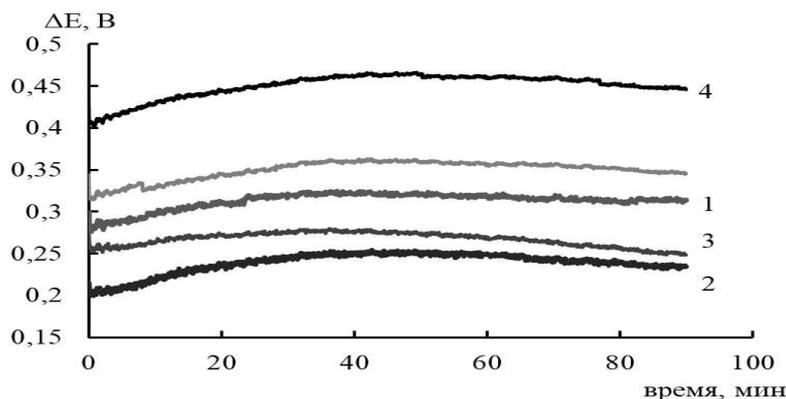
Время получения пен, мин	Толщина пен, мкм, полученных при плотностях тока:	
	$0,9 \text{ A/cm}^2$	$1,2 \text{ A/cm}^2$
5	62	110
10	114	135
15	123	218

Гальваностатический метод исследования стабильности электрокаталитических свойств пен состоял в том, что в растворе NaOH пены катодно поляризовали постоянным током, величина которого соответствовала плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расчете на габаритную поверхность электрода. В ходе эксперимента фиксировали изменение потенциала электрода. Аналогичные кривые были сняты на гладком никелевом электроде. В качестве критерия каталитических свойств рассчитывали величину деполяризации – разницу потенциалов пены и гладкого никеля: $\Delta E = E_{i, \text{пены}} - E_{i, \text{глад}}$.

Все синтезированные пены никеля благодаря пористой структуре и высокоразвитой поверхности обеспечивают существенное смещение потенциала в область положительных значений, что соответствует деполяризации от 200 до 400 мВ в первые минуты электролиза (рис. 2). Наибольшими электрокаталитическими свойствами по отношению к реакции получения водорода обладала пена никеля толщиной 135 мкм, полученная при плотности тока $1,2 \text{ A/cm}^2$.

Снижение деполяризации на пенах, полученных в течение 15 минут по сравнению с пенами, синтезированными за 5 минут, связано с тем, что пористый осадок большой толщины не работает на всю глубину, поскольку часть поверхности оказывается заблокирована пузырьками водорода.

Как видно из рис. 2, в течение 40 минут значения деполяризации у всех образцов увеличивались до $250 \div 460 \text{ мВ}$, а затем существенно не изменялись.



5

Рисунок 2 – Изменение депполяризации в процессе электролиза в растворе 1 моль/л NaOH. Условия получения пен никеля: 1 и 2 – 5 и 15 минут при плотности тока 0,9 А/см²; 3, 4 и 5 – 5, 10 и 15 минут при плотности тока 1,2 А/см²

В качестве второго метода для оценки стабильности электролитических пен никеля использовали метод циклической вольтамперометрии. Electrodes с никелевыми пенами поляризовали в растворе 1 моль/л NaOH от бестокового потенциала в катодную область до потенциала $-1,7$ В, затем потенциала изменяли в обратном направлении и поляризовали в анодную область до $-0,6$ В.

Были сняты кривые (рис. 3) при скоростях развертки потенциала 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 мВ/с. При каждой плотности тока по 3 цикла. Для сравнения на рис. 3 приведена поляризационная кривая на гладком никеле.

ЦВА кривые, полученные на пенах никеля, смещены в область положительных значений потенциалов по сравнению с гладким никелем (рис. 3).

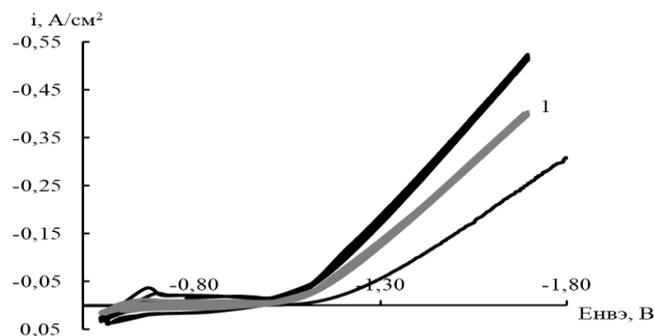


Рисунок 3 – ЦВА кривые (1 и 2) на пенах никеля и катодная поляризационная кривая на гладком никеле (3). Условия синтеза пен никеля: плотность тока 1,2 А/см², время 5 (1) и 10 (2) минут.

С ростом плотности тока величина депполяризации возрастает. При этом циклические вольтамперограммы хорошо воспроизводятся в области интенсивного выделения водорода, как в разных циклах, так и при разных скоростях развертки потенциала.

Данные, полученные с помощью гальваностатического метода и метода циклической вольтамперометрии, свидетельствуют о стабильности каталитических свойствах электролитических пен никеля по отношению к реакции выделения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trofimova, T.S. The dynamics of the nickel foam formation and its effect on the catalytic properties toward hydrogen evolution reaction / T.S. Trofimova, T.N.Ostanina, V.M. Rudoi, E.A.Mazurina. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023.

УДК 66.091

В.С. Федосенко, Г.Г. Горох
БГУИР (г. Минск, Беларусь);
О.О. Остапук
РУП ЦСМС (г. Брест, Беларусь)

СИНТЕЗ Вi–Te-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ В ПОРАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ ЖИДКОЙ ХИМИИ

Ежегодно растет количество хеморезистивных [1] и оптоэлектронных [2] устройств построенных на основе многокомпонентных композитов, которые позволяют повысить их эффективность. Использование пористых мембран в качестве темплейтов дает возможность контролируемо изменять параметры композитов, путем изменения диаметров пор и толщин мембран. Целью данной работы является синтез наноструктурированных композитов на основе соединений висмута, теллура и олова в пористых матрицах анодного оксида алюминия (АОА) методом ионного наслаивания [3] и исследование их микроструктуры.

Мембраны АОА формировали методом двухстадийного анодирования [3] алюминиевой фольги в 0,4 М растворе ортофосфорной кислоты при напряжении 125 В. Перед осаждением приготовленные матрицы обрабатывали в дистиллированной воде в течение 5 минут при температуре 100°C. В качестве катионных растворов использовали следующие составы: для осаждения оксида висмута использовали водный раствор 0.1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, для осаждения оксида олова – водный раствор 0.1 М $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а для осаждения оксида теллура – водный раствор 0.1 М Na_2TeO_3 . В качестве анионного раствора во всех случаях использовали подогретую до 70°C дистиллированную воду. Композиционные пленки получали путем последовательной обработки исходных образцов в катионных и анионных растворах в те-