

На правах рукописи

ТРОФИМОВА Тина-Тини Саулис Асули

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА
КИНЕТИКУ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА ЩЕЛОЧИ

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель:

Останина Татьяна Николаевна,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Соловьева Нина Дмитриевна,
доктор технических наук, профессор, профессор
Энгельсского технологического института (филиал)
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Аписаров Алексей Петрович,
кандидат химических наук, научный сотрудник ФГБУН
Института высокотемпературной электрохимии УрО
РАН

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»,
г. Казань

Защита состоится «13» декабря 2023 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihte.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: https://ihte.ru/?page_id=19854

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В настоящее время актуальными являются вопросы водородной энергетики, в частности разработка новых и совершенствование существующих экологически чистых технологий производства водорода. Водно-щелочной электролиз основан на реакции разложения воды под действием электрического тока ($2\text{H}_2\text{O}=2\text{H}_2+\text{O}_2$) и широко применяется в промышленности для получения высокочистого водорода. Однако доля электролитического водорода составляет всего 4 % в общем объеме его производства [1], ввиду высокого удельного расхода электроэнергии. Значительный вклад в напряжение на электролизере наряду с обратимым напряжением разложения воды вносит перенапряжение электродных процессов. Действенным способом повышения энергоэффективности (снижения напряжения) является использование электродов с высокоразвитой поверхностью. В качестве таких электродов используют шероховатые и пористые материалы, электроды на основе сеток и др. Наиболее эффективными электродными материалами для получения водорода методом водно-щелочного электролиза являются пористые материалы на основе никеля и его сплавов.

Одним из перспективных методов получения каталитически активных материалов является электроосаждение пористых осадков (пен) из водных растворов. Электролитические никелевые пены [2, 3] представляют собой объемные структуры, характеризующиеся наличием взаимосвязанных пор, стенки которых состоят из разветвленных дендритных частиц. В отличие от других способов синтеза металлических пен электрохимический метод не требует дорогостоящего оборудования и может быть масштабирован для промышленного производства. Основное преимущество данного метода заключается в возможности влияния на процесс формирования и структуру пористого осадка путем изменения условий электролиза, таких как состав раствора, материал подложки, время осаждения, плотность тока и режим электролиза.

Для синтеза металлических пен используют электрохимический метод динамической матрицы из пузырьков водорода (dynamic hydrogen bubble template, DHBT) [2]. В основе данного метода лежит реакция выделения водорода, протекающая параллельно с восстановлением металла на катоде. При формировании пористой структуры пен водород играет роль динамической матрицы, вокруг которой осаждается никель. Подобные условия способствуют образованию высокоразвитой поверхности, которая позволяет существенно повысить эффективность электрохимических реакций за счет снижения перенапряжения электродных реакций.

Существенный вклад в изучение процесса электрохимического синтеза пористых осадков металлов внесли ученые С. А. Marozzi и А. С. Chialvo, Н. Shin и М. Liu, К. I. Siwek и S.

Eugenio, N. D. Nikolić и др. [2-6]. В работах [2-6] описан метод ДНВТ электроосаждения пористых осадков металлов. С. А. Marozzi и А. С. Chialvo, а также К. I. Siwek с соавторами обосновали выбор хлоридного электролита для осаждения пен никеля [3, 5]. Н. Shin и М. Liu исследовали влияние состава раствора на морфологию медных пен [4]. Предположения о механизме формирования медных электролитических пен было высказано в работе W. Zhang с соавторами [5]. Большинство работ посвящено изучению влияния состава электролита и условий электролиза на размер и количество макропор на поверхности металлических пен [3-6]. При этом авторы основное внимание уделяют описанию морфологических особенностей осадков и определению перенапряжения выделения водорода в щелочном растворе. В литературе отсутствуют данные по исследованию процессов формирования металлических пен в процессе электроосаждения и количественные закономерности, позволяющие прогнозировать изменение структурных характеристик пористых осадков в различных условиях электролиза. Важной задачей, требующей решения, является установление взаимосвязи между структурными свойствами пен и их каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода в щелочи.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей формирования пористой структуры электролитических никелевых осадков и оценке влияния структурных характеристик на электрокаталитическую активность никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследована динамика электроосаждения никеля и выделения водорода (матрицы) при получении пористых осадков (пен) никеля в условиях гальваностатического электролиза.
2. Установлены закономерности изменения основных структурных характеристик никелевых пен (количество и размер пор, доли макропор на поверхности осадков, пористости) от времени осаждения и/или толщины осадка.
3. Разработана модель формирования пористой структуры никеля в процессе электроосаждения.
4. Исследовано влияние природы подложки, габаритной плотности тока и импульсного режима электроосаждения на структурные свойства (количество, размер макропор, доля поверхности, занятая порами, пористость) никелевых пен.
5. Исследовано влияние структурных характеристик пен никеля на их электрокаталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи.
6. Изучена возможность повышения каталитической активности никелевых пен путем электрохимического нанесения на их поверхность катализатора NiFe-P.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Впервые проведена количественная оценка площади поверхности, на которой параллельно с разрядом ионов никеля протекает реакция выделения водорода, определяющая формирование динамической матрицы при осаждении пористого осадка. Установлено, что с ростом габаритной плотности тока осаждения от 0,3 до 1,2 А/см² поверхность выделения водорода на пенах толщиной 80 мкм увеличивается с 2,7 до 5,9 см²/см² в расчете на геометрическую площадь электрода.

2. Показано, что для количественной оценки структуры электролитических пен необходимо учитывать макропористость, обусловленную наличием каналов эвакуации водорода, и микропористость, которая представляет собой пространство между ветвями дендритов.

3. Установлено, что изменение доли макропор по толщине осадка никеля имеет максимум и может быть описано с помощью логнормального распределения. Максимальная доля макропор составила 0,20 и 0,37 для плотностей тока осаждения 0,3 и 1,2 А/см² соответственно. Показано, что при одинаковой толщине осадков доля макропор выше на пенах, полученных на никелевой основе, по сравнению с пенами на медной подложке.

4. На основе модельных представлений предложен способ расчета общей пористости, макро- и микропористости в зависимости от толщины осадка никеля. Численный эксперимент позволил установить, что микропористость никелевых пен, полученных при разных условиях электролиза, уменьшается с ростом толщины осадка.

5. Показано, что графическая зависимость величины деполяризации (разница перенапряжения выделения водорода в растворе щелочи на пене и на гладком никелевом электроде) при габаритной плотности тока 0,3 А/см² для выделения водорода в растворе щелочи от толщины пен имеет вид кривой с максимумом, что коррелирует с изменением доли макропор. Повышение электрокаталитических свойств пен с ростом толщины осадка обусловлено увеличением площади поверхности, доступной для реакции выделения водорода, а снижение происходит вследствие экранирования поверхности в глубине осадка пузырьками газа.

Практическая значимость работы

1. Получены количественные закономерности, описывающие процесс формирования системы макропор, которые позволяют прогнозировать структурные и электрокаталитические свойства металлических пен в зависимости от условий их синтеза.

2. Установлено, что пены, полученные при габаритной плотности тока 1,2 А/см², обладают высокой каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода.

Деполаризация выделения водорода в растворе щелочи на пенах, полученных при плотности тока $1,2 \text{ А/см}^2$, составляет 312 мВ при толщине 10-14 мкм, и увеличивается до 374 мВ при толщине 136 мкм.

3. Показано, что использование импульсного режима электролиза с амплитудой $0,3 \text{ А/см}^2$ для электроосаждения никелевых пен позволяет повысить их электрокаталитические свойства по сравнению с пенами, полученными в гальваностатическом режиме.

4. Установлено, что нанесение сплава NiFe-P на поверхность электролитических никелевых пен, обладавших максимальными электрокаталитическими свойствами, позволяет увеличить деполаризацию процесса выделения водорода до 440 мВ.

Методология и методы исследования

Диссертация состоит из двух логически связанных частей: изучение закономерностей формирования пористой структуры никелевых пен в зависимости от условий электроосаждения и исследование влияния структурных характеристик на электрокаталитические свойства пен как электродов для получения водорода электролизом раствора щелочи. В работе для изучения кинетики электродных процессов были использованы электрохимические методы (хронопотенциометрия, линейная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия). Для анализа состава и структуры осадков использовали физические методы (рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, оптическая микроскопия, гравиметрические и волюметрические измерения, ионное травление).

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Метод оценки площади поверхности, на которой протекает реакция выделения водорода параллельно с разрядом ионов никеля при электроосаждении пен.

2. Данные по динамике роста пористых осадков никеля и выделения водорода в зависимости от условий и режима электролиза

3. Закономерности изменения основных структурных характеристик никелевых пен (количество и размер крупных пор, доля крупных пор) от времени осаждения и/или толщины пористых осадков, полученных на медной и никелевой подложках, при разных плотностях тока в режиме постоянного и импульсного тока.

4. Количественное описание зависимости доли макропор от толщины осадков с помощью логнормального распределения.

5. Результаты расчета на основе модельных представлений закономерностей изменения пористости пен никеля в процессе электроосаждения.

6. Результаты определения электрохимически активной удельной поверхности пористых осадков никеля в отсутствие выделения водорода с помощью методов циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.

7. Закономерности изменения электрокаталитических свойств в зависимости от толщины никелевых пен, полученных в различных условиях и режимах электролиза.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в подборе и анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, подготовке и оформлении научных публикаций. Постановка цели и задач исследований, обсуждение полученных результатов проведено автором совместно с научным руководителем д.х.н., профессором Т.Н. Останиной. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов был проведен доцентом, к.т.н. С. Л. Демаковым.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, представленных в работе, обеспечивается применением сертифицированного оборудования, достоверных и аттестованных методик выполнения измерений, воспроизводимостью экспериментальных данных и использованием математико-статистических методов для расчета погрешностей при оценке адекватности экспериментальных данных теоретическим положениям.

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждены на Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти профессора Данилова Н. И. (1945–2015) (Екатеринбург, 2019), Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (Минск, 2019), IV и V Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс, 2020, 2023), XVIII Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Нальчик, 2020), Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2021, 2022, 2023), IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я. А. Угая (Воронеж, 2021), XXVI Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Екатеринбург, 2022), Первом и Втором Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Нальчик, 2022, 2023), VI Международной научно-практической конференции "Теория и практика современных электрохимических производств" (Санкт-Петербург, 2023).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и зарубежных изданиях, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science, и 13 тезисов докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и 3 приложений. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы, 66 рисунков. Библиографический список содержит 154 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость, сведения об апробации научной работы.

В первой главе диссертационной работы представлен обзор литературных источников, посвященных получению пористых металлических осадков разными методами, включая электроосаждение, и исследованиям их структуры. Представлена информация об особенностях получения водорода методом щелочного электролиза и рассмотрены различные типы каталитических материалов, позволяющих снизить перенапряжение выделения водорода.

Во второй главе приведены условия синтеза электролитических никелевых пен из раствора 0,2 моль/л NiCl_2 и 2 моль/л NH_4Cl ($\text{pH} = 3,2$), методики исследования процесса электроосаждения пен никеля и анализа их пористой структуры с помощью оптической и электронной микроскопии. Представлены результаты рентгеноструктурного анализа полученных образцов. Описаны методики исследования каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода в растворе 1 моль/л NaOH (линейная вольтамперометрия и хронопотенциометрия), оценки площади поверхности пен никеля методами электрохимической импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

В третьей главе представлены результаты исследования закономерностей электроосаждения и формирования пористой структуры пен никеля и влияния на них параметров электролиза. Электролитические никелевые пены получали методом ДНВТ. При электролизе восстановление никеля ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$) сопровождалось интенсивным выделением водорода ($2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$).

Исследование процесса электроосаждения пен при плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$ (в расчете на геометрическую площадь электрода) было направлено на установление закономерностей формирования системы пор и разработку феноменологической модели для количественного описания изменения структурных характеристик по толщине осадка. Электролитические никелевые пены представляют собой пористые осадки. На поверхности осадка видны круглые поры (макропоры) (Рис. 1а), которые представляют собой каналы, уходящие в глубину осадка практически до основания (Рис. 1в). Стенки пор состоят из большого количества плотно расположенных вершин дендритов (Рис. 1б), пространство между отдельными дендритами и их ветвями является микропористостью осадков.

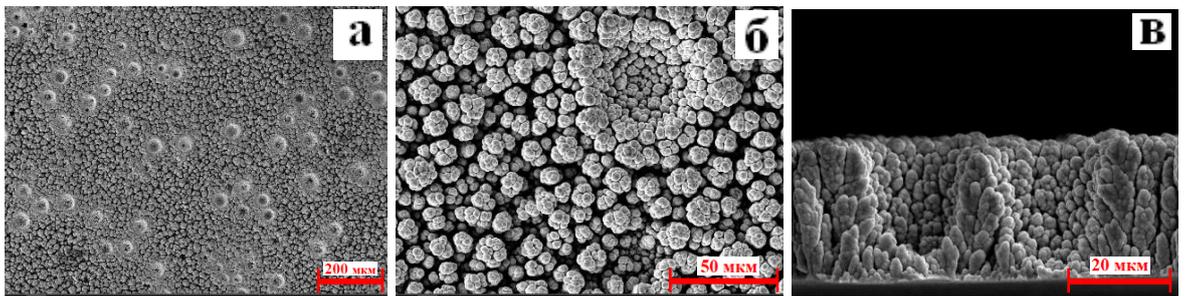


Рисунок 1 – Поверхность (а, б) и поперечный срез (в) пен никеля; $i = 0,3 \text{ А/см}^2$, $t = 5 \text{ мин}$

Оптические и электронные изображения внешней поверхности пен позволили определить диаметры макропор и их количество на единице площади поверхности. По мере роста осадка средний диаметр макропор ($d_{\text{ср}}$) увеличивается (Рис. 2а). Количество макропор (N) меняется по кривой с максимумом (Рис. 2а). Максимальное количество пор приходится на время осаждения 15-20 минут. Изменение количества макропор и их диаметров связано с размером и интенсивностью выделения пузырьков водорода во время электролиза. В процессе осаждения возрастает время нахождения пузырьков водорода на поверхности катода, что способствует увеличению их объема.

Для описания пористой структуры электролитических пен было предложено использовать долю поверхности, занятую макропорами θ_{macro} . Для расчета θ_{macro} на микрофотоснимке поверхности электрода с осадком выделяли несколько участков (K) с одинаковой площадью (s), на каждом из которых определяли количество пор (N_k) и диаметр каждой макропоры (d_{jk}). Среднюю долю заполнения поверхности макропорами рассчитывали:

$$\theta_{\text{macro}}(h) = \left(\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{N_k} \pi \frac{d_{jk}^2}{4} \right) / (K \cdot s) \quad (1)$$

Доля поверхности, занятой макропорами, увеличивается с ростом толщины осадка до 100 мкм, а затем постепенно снижается. Для аппроксимации экспериментальных данных θ_{macro} от толщины осадка была использована функция логнормального распределения:

$$\theta_{\text{macro}}(H) = \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\ln(H) - \mu)^2 \right] \quad (2)$$

Здесь σ и μ – параметры распределения, a – масштабный множитель. Аргумент функции $N=h/h_{st}$ является безразмерным ($h_{st}=1$ мкм – единица измерения). Характерно, что логнормальное распределение используется для описания процессов, протекающих в условиях действия многочисленных разнонаправленных мультипликативных факторов, каким является электроосаждение пен методом ДНВТ. Значение коэффициента детерминации (R_2) для полученной зависимости равно 0,99, что свидетельствует о применимости функции логнормального распределения для описания процессов формирования системы макропор в никелевых пенах.

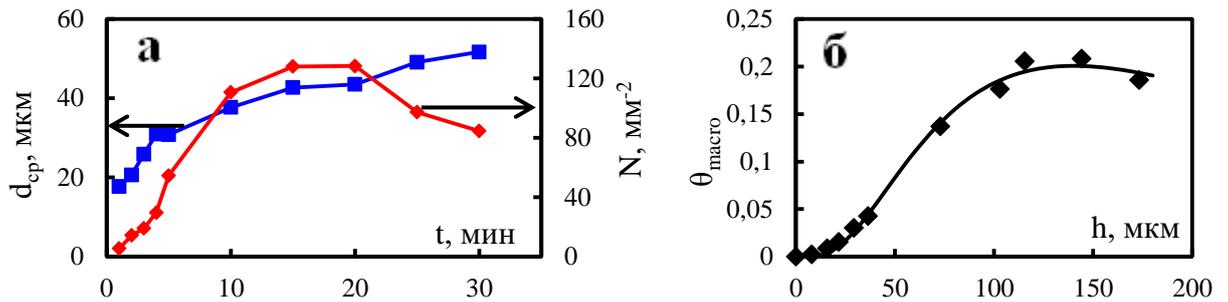


Рисунок 2 – Зависимость плотности размещения макропор и их среднего диаметра (а) от времени электролиза и изменение доли поверхности, занятой макропорами по толщине осадка (б); $i = 0,3$ А/см²

Скорость процесса выделения водорода и площадь эффективной поверхности, на которой происходит эта реакция, играют большую роль в формировании динамической матрицы из пузырьков водорода. Наличие такой матрицы приводит к осаждению пористого слоя металла. Предложен способ определения площади поверхности, на которой происходит выделение водорода при одновременном осаждении никеля. При высоких плотностях тока величина потенциала определяется кинетикой выделения водорода, что позволило использовать уравнение Тафеля для расчета плотности тока (i_{H_2}):

$$i_{H_2} = \exp\left(-\frac{E-E_{p,H}+a'}{b'}\right) \quad (3)$$

Постоянные уравнения Тафеля в натуральных логарифмах a' и b' были определены для процесса выделения водорода на гладком никелевом электроде в растворе фона 2 моль/л NH_4Cl .

С учетом i_{H_2} по закону Фарадея рассчитывали количество водорода, выделяющегося с единицы поверхности осадка за время от начала электролиза ($\vartheta_{H_2}(t)$, мл/см²). В процессе электролиза измеряли объем выделяющегося водорода (V_{H_2} , мл). Эффективную площадь выделения водорода в определенный момент времени ($S_{H_2}(t)$) находили путем численного дифференцирования зависимости $V_{H_2} - t$ (линия на Рис. 3а) и расчетных значений $\vartheta_{H_2} - t$ (маркеры на Рис. 3а):

$$S_{H_2}(t) = \left(\frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t} \right) / \left(\frac{\Delta(\vartheta_{H_2})}{\Delta t} \right) \quad (4)$$

При электроосаждении никелевых пен в течение всего электролиза плотность тока выделения водорода остается достаточно высокой, выход по току водорода не меняется и составляет 26%, а площадь, на которой образуются пузырьки газа, увеличивается (Рис. 3б). Все это свидетельствует о формировании устойчивой матрицы пузырьков водорода в течение всего электролиза.

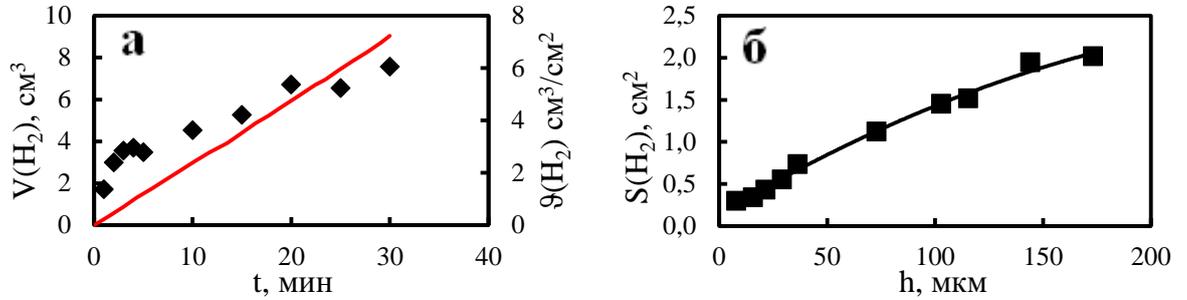


Рисунок 3 – Зависимость экспериментально измеренного объема водорода (линия) и рассчитанных значений $\vartheta(H_2)$ (маркеры) от времени получения никелевых пен (а) и изменение эффективной поверхности выделения водорода по толщине осадка (б); геометрическая площадь электрода $0,54 \text{ cm}^2$

Для количественной оценки пористой структуры никелевых пен и характера ее изменения по толщине осадка была использована феноменологическая модель, основанная на том, что в условиях высоких диффузионных ограничений для разряда ионов металла скорость роста фронта осадка (dh/dt) определяется плотностью тока на вершинах дендритов (i_B). Это позволило рассчитать радиус вершин дендритов ($r_B(t)$).

$$r_B(t) = \frac{D \cdot C \cdot \nu_{Ni}}{dh/dt} \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии ионов никеля в растворе электролита, m^2/s , C – концентрация ионов никеля, mol/m^3 , ν_{Ni} – мольный объем никеля, m^3/mol .

Общее количество вершин дендритов на поверхности исследуемого электрода в любой момент времени ($N(t)$) находили с учетом радиуса вершин и скорости осаждения никеля, которая определялась величиной тока (I) и выходом по току никеля ($B_{T_{Ni}}$):

$$N(t) = \frac{\nu_{Ni}}{zF} \cdot \frac{I \cdot B_{T_{Ni}}(t)}{\pi r_B^2(t) \cdot \frac{dh(t)}{dt}} \quad (6)$$

На основе значений $N(t)$ и $r_B(t)$ была рассчитана площадь, занимаемая дендритами металла на поверхности осадка ($S_{Ni}(t)$) на электроде:

$$S_{Ni}(t) = \pi r_B^2(t) \cdot N(t) \quad (7)$$

Площадь поверхности, занятую макропорами, находили по величине $\theta_{macro}(t)$:

$$S_{macro}(t) = S_{oc}(t) \cdot \theta_{macro}(t) \quad (8)$$

а площадь микропор рассчитывали с учетом площади, занятой вершинами дендритов:

$$S_{micro}(t) = S_{oc}(t) - S_{Ni}(t) - S_{macro}(t) \quad (9)$$

Площадь всех пор на поверхности осадка соответственно равна:

$$S_{пор}(t) = S_{oc}(t) - S_{Ni}(t) = S_{macro}(t) + S_{micro}(t) \quad (10)$$

С помощью численного интегрирования зависимостей площади пор на поверхности от толщины осадка определяли пористость пен. Общую, макро- и микропористость определяли:

$$\beta_{общ}(t) = \frac{\int_0^H S_{пор}(h)dh}{V_{oc}(H)} ; \quad \beta_{макро}(t) = \frac{\int_0^H S_{macro}(h)dh}{V_{oc}(H)} \quad \text{и} \quad \beta_{микро}(t) = \frac{\int_0^H S_{micro}(h)dh}{V_{oc}(H)} \quad (11)$$

Здесь H – толщина осадка, полученного за время электролиза t , $V_{oc}(H)$ – габаритный объем осадка.

По результатам расчета (Рис. 4) можно сделать вывод, что в случае никелевых пен малой толщины большой вклад в общую пористость вносит микропористость, поскольку доля макропор невелика.

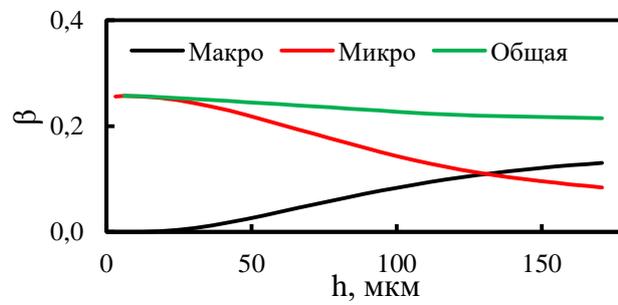


Рисунок 4 – Зависимость общей, макро- и микропористости от толщины никелевых пен; $i = 0,3 \text{ A/cm}^2$

С ростом осадка, согласно расчету по модели (Рис. 4), микропористость значительно снижается, что, по-видимому, приводит к уменьшению общей пористости никелевых пен. Рассчитанные значения общей пористости никелевых пен со временем уменьшаются.

Для изучения влияния материала подложки на структурные свойства никелевых пен электроосаждение проводили при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ на медной подложке (обозначены далее 0.3Cu) и на никелевой подложке (0.3Ni). На начальных стадиях электролиза на медной подложке формируются отдельные частицы размером не более 2 мкм (Рис. 5б).

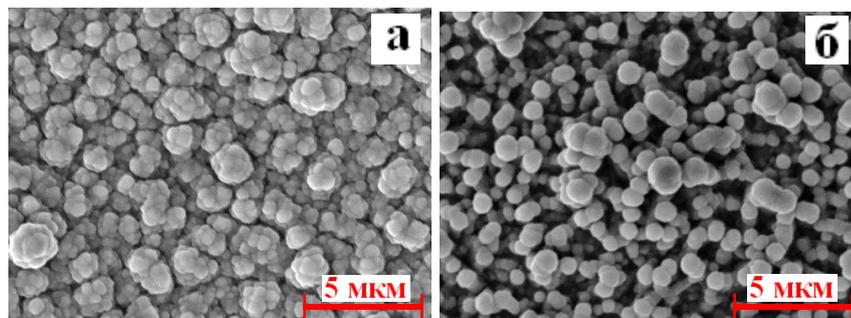


Рисунок 5 – Никелевые пен на никелевой (а) и медной (б) подложках, $i = 0,3 \text{ A/cm}^2$, $t = 10\text{c}$

Для осадка на никелевой подложке (Рис. 5а) характерно образование более крупных дендритных агломератов (более 2,5 мкм в диаметре). Особенности электрокристаллизации никеля на разных подложках в начале электролиза оказывают влияние на структурные параметры пен. При небольшом времени электролиза на медной подложке образуются более крупные поры, чем на никелевой, а затем их размер отличается незначительно. В связи с этим для пен 0.3Cu доля поверхности, занятой макропорами (Рис. 6а) и поверхность, на которой выделяется водород (Рис. 6б), выше, чем на пенах 0.3Ni. В соответствии с расчетами по модели, для пен на медной подложке, доля микропор снижается быстрее. А общая пористость пен немного ниже, чем у пористых осадков на никелевой подложке. Полученные данные позволили сделать вывод, что материал подложки оказывает влияние на структуру никелевых пен вплоть до толщины 150 мкм.

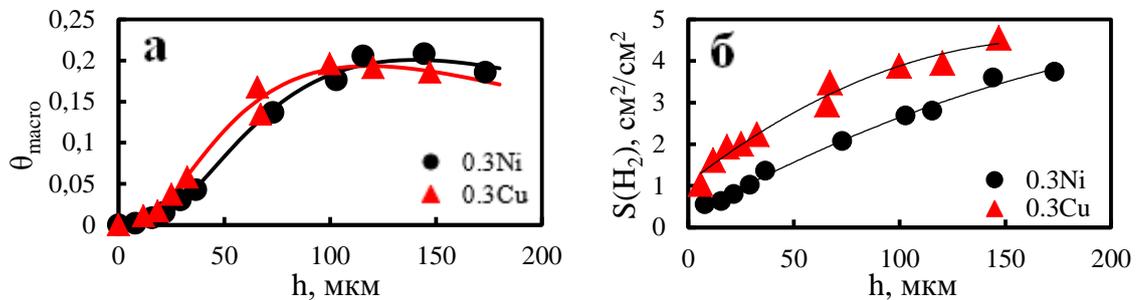


Рисунок 6 – Изменение θ_{macro} по толщине осадка (а) для 0.3Cu и 0.3Ni; (б) – изменение $S_{H_2}(t)$ в процессе роста пористого осадка никеля на медной и никелевой подложках

Для исследования влияния плотности тока на процесс формирования никелевых пен были получены осадки при плотностях тока (рассчитанных на геометрическую площадь электродов) 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 A/cm^2 , которые далее обозначены 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni соответственно. При увеличении плотности тока наблюдалось увеличение количества макропор и уменьшение их диаметра. При плотностях тока 0,3 и 0,6 A/cm^2 количество макропор увеличивается по мере роста осадка (Рис. 7а), а затем плавно снижается. Характер изменения количества и размеров макропор для пен 0.3Ni и 0.6Ni свидетельствует о постепенном формировании пористой структуры. При повышении плотности тока до 1,2 A/cm^2 формирование структуры матрицы заканчивается при достижении толщины осадка 30 мкм, а затем количество макропор плавно уменьшается, но остается очень высоким (Рис. 7а). Основная часть макропор образцов 1.2Ni имеет размеры, не превышающие 30 мкм. Вследствие изменения структуры пористых осадков с ростом плотности тока поверхность, на которой происходит выделение водорода ($S(H_2)$), также возрастает (Рис. 7б).

Как было показано выше, микропористость оказывает влияние на общую пористость осадков при их малой толщине, а по мере роста пен она уменьшается. В связи с этим в качестве основной характеристики пористой структуры осадков, полученных при высоких токах,

рассматривали долю макропор и макропористость. Доля поверхности, занятой макропорами, имеет максимум и увеличивается с ростом плотности тока осаждения пен (Рис. 7в), что хорошо согласуется с данными об изменении количества и диаметра макропор.

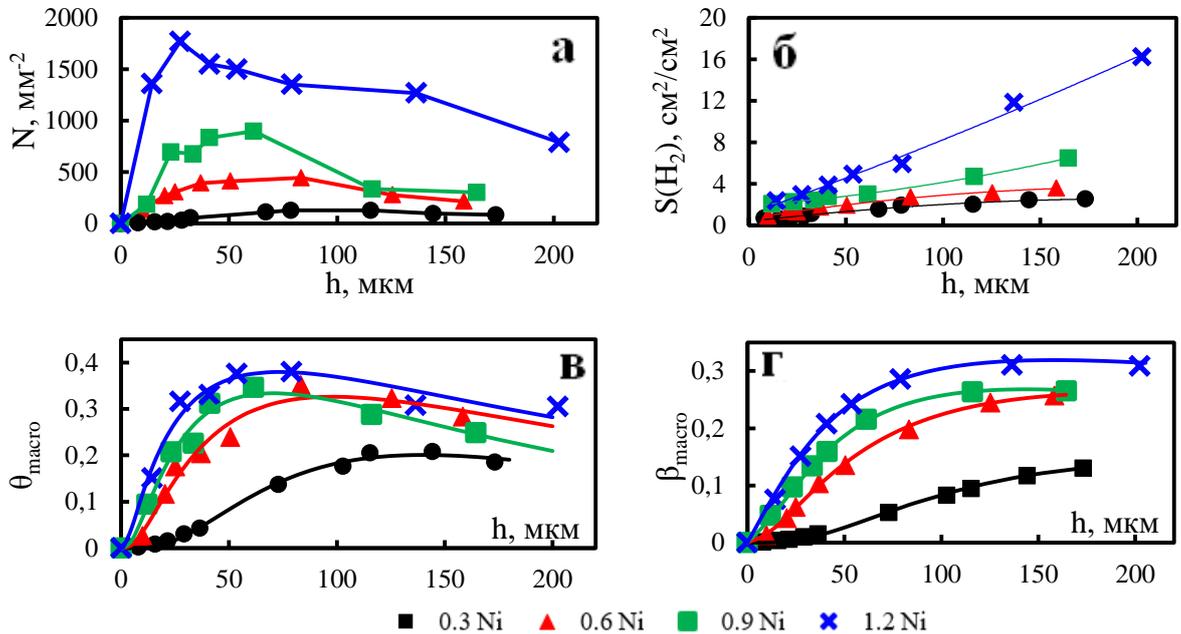


Рисунок 7 – Изменение количества макропор (а), удельной поверхности выделения водорода (б), доли поверхности, занятой макропорами (в) и макропористости (г) по толщине осадка для пен, полученных при разной плотности тока

Логнормальное распределение хорошо описывает изменение доли поверхности, занятой макропорами, в широком диапазоне плотностей токов. Это указывает на сходство механизмов образования макропор, а также неизменность этого механизма при увеличении плотности тока осаждения пен. Хорошая сходимость экспериментальных значений доли макропор (Рис. 7в) со значениями, рассчитанными по аппроксимирующему уравнению, свидетельствует о стохастической природе процесса формирования системы макропор.

На основе экспериментальных данных о доле поверхности, занятой макропорами (θ_{macro}) была оценена макропористость (β_{macro}) осадков разной толщины (H) (Рис. 7г):

$$\beta_{macro} = V_{macro}/V_{oc} = S_{macro}/h = \frac{1}{h} \int_0^h \theta_{macro}(h) dh, \quad \text{где } V_{macro} \text{ – объем макропор.}$$

Расчетные значения β_{macro} были получены путем численного интегрирования логнормальных зависимостей $\theta_{macro}(H)$ (ур.2). Экспериментальные и расчетные кривые совпадают (Рис. 7г), что также говорит о применимости данных уравнений для описания структуры пен.

Известно, что использование импульсных режимов позволяет менять морфологию получаемого осадка. Для исследований был выбран импульсный режим, представляющий собой чередование импульсов тока и пауз. Длительность импульса тока для исследованных

режимов составляла 5, 10 и 15 секунд, а длительность паузы 3, 5 и 10 секунд. Амплитуда импульса тока составляла $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расчете на геометрическую поверхность электрода. При переходе от гальваностатического режима к импульсному происходит увеличение количества макропор и их доли и уменьшение их диаметра. Можно предположить, что за время импульса пузырьки не успевают достичь больших размеров, а отключение тока во время паузы способствует их отрыву от поверхности.

Для исследования динамики электроосаждения пен в условиях импульсного электролиза (0.3Ni) был выбран режим, состоящий из чередования импульсов тока длительностью 10 с и 3 с пауз. Амплитуда импульсов составляла $0,3 \text{ A/cm}^2$, в расчете на геометрическую площадь электрода. Для осадков, полученных в импульсном режиме, характерно более плотное расположение дендритов. Доля поверхности, занятая макропорами, и макропористость на пенах, полученных в импульсном режиме, выше (Рис. 8), чем для пен, осажденных в гальваностатических условиях. При этом характер изменения β_{macro} в зависимости от толщины осадка остается неизменным (Рис. 8б). Высокие значения β_{macro} для образцов 0.3Ni связаны с большим количеством макропор на поверхности осадка.

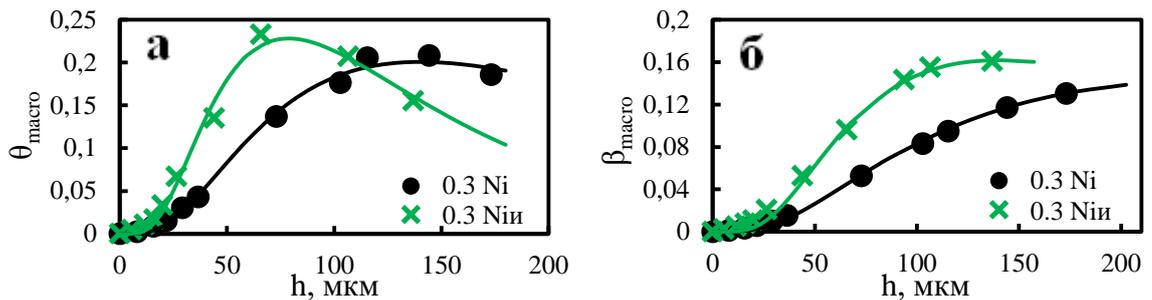


Рисунок 8 – Изменение доли поверхности, занятой макропорами (а) и макропористости (б) для осадков, полученных в условиях импульсного и гальваностатического режимов; линии – аппроксимация по логнормальному распределению

Четвертая глава посвящена исследованию электрокаталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода в щелочи (1 моль/л NaOH): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. Для изучения кинетики процесса выделения водорода были получены катодные поляризационные кривые в растворе щелочи на пенах и на гладком никелевом электроде. В качестве количественных критериев каталитических свойств пен использовали перенапряжение водорода при плотности тока 100 mA/cm^2 , постоянные уравнения Тафеля (а и б), а также величину деполяризации относительно гладкого никеля, которую определяли как разницу потенциалов выделения водорода на пене (E_i) и на гладком никеле ($E_{2l,i}$): $\Delta E = E_i - E_{2l,i}$ при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$, которая соответствует плотностям тока промышленного водно-щелочного электролиза. Все плотности тока представлены в расчете на геометрическую поверхность. Предложен критерий, который характеризует долю деполяризации относительно

перенапряжения водорода на гладком электроде ($K(i) = \frac{\Delta E(i)}{\eta_{г\lambda}(i)}$) и позволяет оценить каталитический эффект в широкой области плотностей тока. Результаты расчетов по различным критериям дали сопоставимые результаты.

Установлено, что материал подложки оказывает влияние на структуру пористого осадка, что в свою очередь приводит к различиям в электрокаталитических свойствах никелевых пен. Более высокая деполяризация наблюдается на пенах, полученных на никелевой подложке (Рис. 9а). Также для них характерно более низкое перенапряжение водорода (Рис. 9б). Данный факт может быть связан с тем, что на медной подложке образуются более извилистые микропоры, которые затрудняют процесс выделения водорода.

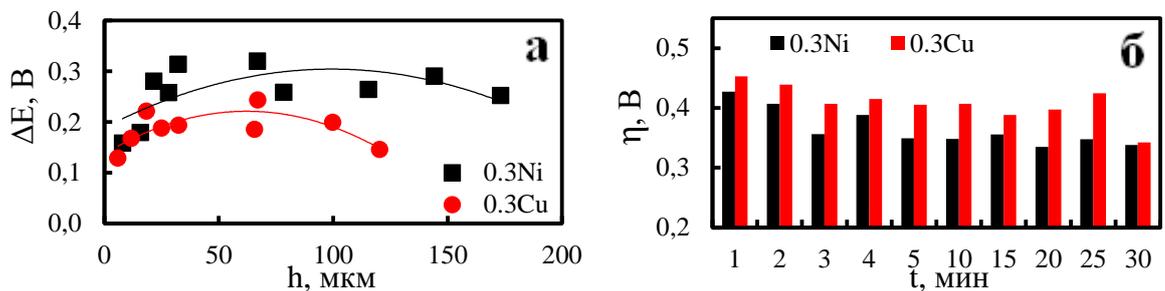


Рисунок 9 – Значения деполяризации (а) и перенапряжения водорода при плотности тока 100 mA/cm^2 (б) для пен разной толщины на медной и никелевой подложках, полученных за различное время осаждения

В зависимости от толщины пен деполяризация меняется по кривой с максимумом (рис. 9 и 10), что коррелирует с изменением макропористости. При этом каталитические свойства образцов 0.3Ni и 0.6Ni существенно меняются от толщины осадка (Рис. 10а), что связано с неоднородностью их структуры (количество пор и их размеры меняются в достаточно широких пределах). Образцы 0.9Ni и 1.2Ni характеризуются наличием однородной пористой структуры пен, которая возникает вследствие большого количества равномерно распределенных макропор. За счет этого их каталитические свойства достаточно стабильны и мало меняются по толщине осадка (Рис. 10б).

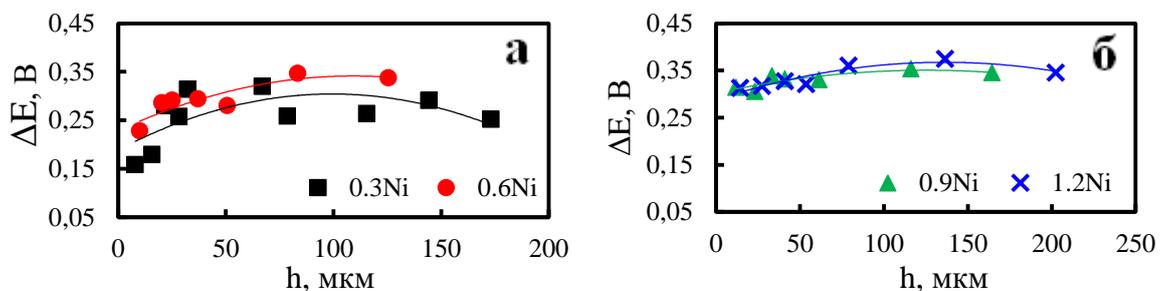


Рисунок 10 – Изменение деполяризации для пен 0.3Ni и 0.6Ni (а) и 0.9Ni и 1.2Ni (б) в зависимости от их толщины

Важно, что пены 0,9Ni и 1,2Ni обеспечивают высокую деполяризацию 312 мВ уже при малых толщинах осадков, а с увеличением толщины до 136 мкм деполяризация увеличивается до 374 мВ. Для исследования стабильности образцов, полученных в течение 10 минут при плотностях тока 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 А/см², их поляризовали постоянным током в течение 10 часов в растворе 1 моль/л NaOH при плотности тока 0,3 А/см², рассчитанной на геометрическую поверхность электрода. Образцы 0.9Ni и 1.2Ni сохраняли достаточно высокие каталитические свойства в течение 10 часов электролиза и в широком диапазоне плотностей тока выделения водорода (Рис. 11).

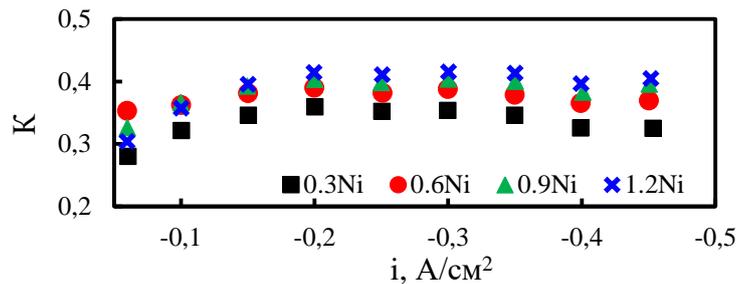


Рисунок 11 – Изменение коэффициента К в зависимости от плотности тока выделения водорода; время осаждения пен при разных плотностях тока 10 минут

Использование в качестве электродов пен, осажденных в импульсном режиме с амплитудой тока 0,3 А/см², позволило повысить деполяризацию по отношению к гладкому никелю до 353 мВ. Увеличение длительности импульса тока до 15 с привело к существенному снижению электрокаталитической активности никелевых осадков, а длительность паузы мало на нее влияла. Для получения пен с высокими электрокаталитическими свойствами необходимо использовать режим с длительностью импульса тока 10 с и паузой не более 10 с.

С помощью методов электрохимической импедансной спектроскопии (ИС) и циклической вольтамперометрии (ЦВА) была проведена оценка удельной поверхности пен никеля в отсутствие процесса выделения водорода по величине емкости двойного слоя. Для аппроксимации экспериментальных годографов, полученных методом ИС, была использована эквивалентная схема Рэндлса (Рис. 12), описывающая поведение пористых электродов.

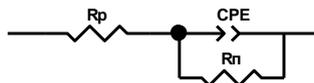


Рисунок 12 – Эквивалентная схема Рэндлса, Rp – сопротивление раствора электролита, CPE – элемент постоянной фазы, описывающий емкостные свойства границы раздела фаз, Rn – сопротивление переноса заряда

По параметрам схемы была определена емкость двойного слоя ($C_{ДС}$):

$$C_{ДС} = T^{1/p} / \left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_n} \right)^{1/p-1}$$

где T – фактор пропорциональности, p – экспоненциальный фактор элемента СРЕ.

Циклические кривые снимали в области потенциалов, где не протекают процессы переноса заряда (область идеальной поляризации). Емкость двойного слоя пен $C_{ДС}$ определяли по зависимости тока от скорости развертки потенциала (ϑ): $I = C_{ДС}\vartheta$.

Площадь пористого электрода (S_n) находили по емкости двойного слоя ($C_{ДС}$) пены и удельной емкости гладкого никелевого электрода ($C_{ДС}^{уд}$): $S_n = C_{ДС}/C_{ДС}^{уд}$. Характер изменения и величина удельной поверхности, определенной методом ЦВА, хорошо соотносится с данными, полученными методом импеданса (Рис. 13).

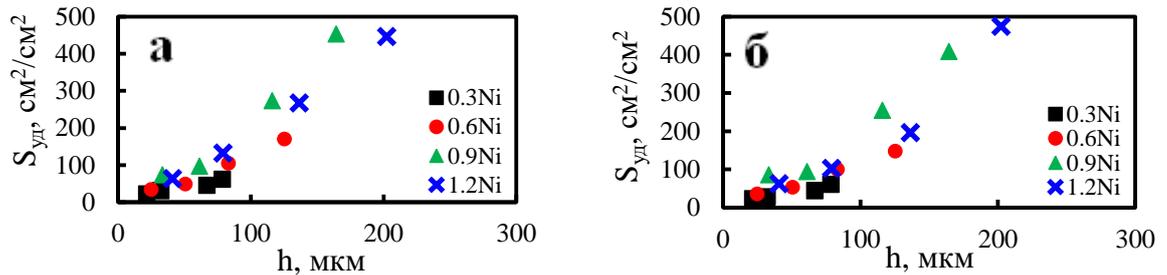


Рисунок 13 – Изменение удельной электрохимической поверхности никелевых пен, определенной методом электрохимической импедансной спектроскопии (а) и циклической вольтамперометрии (б) по толщине осадка

Площадь поверхности увеличивается как с ростом толщины осадка, так и при увеличении плотности тока (Рис. 13), что коррелирует с изменением морфологии и структуры пористых осадков. Высокая удельная поверхность никелевых пен, полученных при 0,9 и 1,2 А/см² обеспечивает хорошую электрокаталитическую активность данных образцов.

Ранее было показано, что с ростом толщины осадка деполяризация достигает максимальной величины. В связи с этим была проведена оценка площади электрохимически активной поверхности пористых электродов по величине перенапряжения реакции выделения водорода в щелочи. При постоянном токе разница в значениях перенапряжения на гладком никеле и на пене связана с разной плотностью тока на гладком никеле и истинной плотностью тока на пене, которая определяется величиной поверхности, доступной для электродного процесса. Результаты расчета показали, что площадь поверхности, доступная для реакции выделения водорода, существенно ниже (порядка 10 – 40 см²/см² для различных электродов), чем площадь, которую определили методами ИС и ЦВА. Данный факт связан с экранированием части поверхности внутри пористого никелевого электрода пузырьками газа в условиях выделения водорода при высоких плотностях тока, используемых при щелочном электролизе. В соответствии с этим, увеличение поверхности электрода за счет большой толщины осадка не целесообразно.

Хорошая механическая прочность и высокоразвитая пористая поверхность являются преимуществами пен как подложки для каталитически активных материалов. Для повышения каталитических свойств на поверхность никелевых пен, которые были получены при плотности тока $1,2 \text{ A/cm}^2$ (140 мкм), электрохимическим методом наносили сплав FeNi-P.

Таблица 1. Состав электролита и условия синтеза сплава FeNi-P

Состав	Условия осаждения
NaOH – 1 моль/л C ₆ H ₈ O ₇ (H ₃ Cit) – 0,4 моль/л NiCl ₂ · 6 H ₂ O – 0,2 моль/л FeCl ₃ · 6 H ₂ O – 0,0167 моль/л NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O – 0,25 моль/л NaCl – 0,5 моль/л	$i = -0,125 \text{ A/cm}^2$ $t = 20 \text{ мин}$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Условия осаждения и состав раствора представлены в Таблице 1. Анализ микрофотографий внешнего вида поверхности пен никеля показал, что катализатор осаждается на вершинах ветвей дендритов в форме, напоминающей лепестки цветка (Рис. 14а). Элементный состав пены с катализатором определяли с помощью метода

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Как видно, компоненты катализатора достаточно равномерно распределены по поверхности никелевой пены (Рис. 14б).

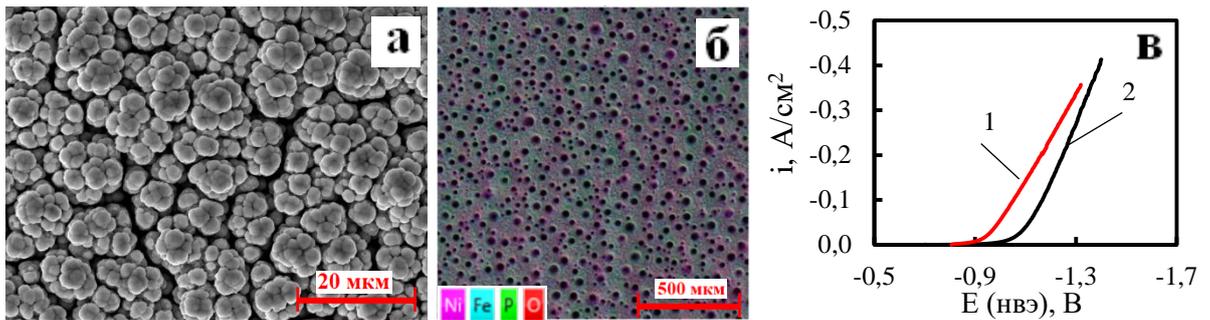


Рисунок 14 – Осадок катализатора NiFe-P, осажденного на никелевой пене (а), карта распределения элементов на поверхности сплава NiFe-P, синтезированного на никелевой пене (б); (в) – поляризационные кривые на пене с NiFe-P (1) и без него (2)

Результаты исследования электрокаталитических свойств образцов с катализатором показали, что сплав FeNi-P способствует увеличению каталитических свойств в случае нанесения его на никелевую пену (Рис. 14в). Исходя из полученных поляризационных кривых, была рассчитана величина деполяризации. Осаждение NiFe-P на никелевую пену приводит к увеличению деполяризации до 440 мВ. Можно предположить, что это происходит как за счет дополнительного развития поверхности электрода, которое обеспечивает слой катализатора, так и за счет наличия фосфора в его составе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что особенностью структуры никелевых пен, полученных электроосаждением, является наличие пор двух типов: макропор, образующихся в местах эвакуации пузырьков водорода, и микропор, которые представляют собой пространство между

отдельными дендритами и их ветвями. На основе анализа микрофотографий установлено, что доля поверхности никелевых пен, занятая макропорами, изменяется с толщиной осадка по кривой с максимумом вне зависимости от условий и режима осаждения и может быть количественно описана с помощью функции логнормального распределения.

2. Предложен способ определения площади поверхности, на которой происходит выделение водорода при параллельном осаждении никеля, основанный на экспериментальных данных (изменение объема водорода и потенциала электрода в процессе электролиза). Высокая плотность тока выделения водорода свидетельствует о формировании матрицы пузырьков газа в течение всего электролиза.

3. Повышение габаритной плотности тока осаждения пен приводит к уменьшению размера макропор и увеличению их количества. Установлено, что при низких плотностях тока наблюдается постепенное формирование пористой структуры. В то же время при высоких плотностях тока формирование устойчивой матрицы пузырьков водорода заканчивается в первые минуты электролиза, что обеспечивает наличие большого количества макропор, равномерно распределенных по поверхности осадка.

4. Использование модельных представлений о динамике формирования пористого дендритного осадка позволило рассчитать изменение общей, макро- и микропористости в зависимости от толщины никелевых пен. Установлено, что микропористость оказывает влияние на общую пористость пен малой толщины.

5. При использовании никелевых пен в качестве электродов для получения водорода в растворе щелочи электрокаталитические свойства оценивали по величине деполяризации, то есть уменьшению перенапряжения водорода на пенах по сравнению с перенапряжением на гладком никелевом электроде. Установлено, что с ростом толщины осадка величина деполяризации проходит через максимум, что коррелирует с изменением доли поверхности, занятой макропорами.

6. Никелевые пены, полученные при высоких плотностях тока ($0,9$ и $1,2$ А/см²) обладают высокими электрокаталитическими свойствами уже при малой толщине $10-14$ мкм, а увеличение их толщины до 136 мкм позволяет повысить деполяризацию до 374 мВ. Зависимость электрокаталитических свойств от плотности тока, при которой проводили осаждение пен, можно объяснить увеличением макропористости осадков.

7. Удельная поверхность пен никеля, измеренная методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии в отсутствие процесса выделения водорода больше, чем электрохимически активная поверхность, на которой происходит выделение водорода в растворе щелочи, что связано с экранированием части внутренней поверхности осадка пузырьками газа.

8. Электроосаждение пен никеля в импульсном режиме задания тока с амплитудой $0,3 \text{ A/cm}^2$ и временем импульса 10 секунд привело к уменьшению среднего диаметра макропор и увеличению их количества по сравнению с пенами, полученными в гальваностатическом режиме, что позволило повысить деполяризацию до (345÷350 мВ).

9. Установлено, что нанесение катализатора NiFe-P на поверхность электролитических никелевых пен позволяет увеличить деполяризацию процесса выделения водорода до 440 мВ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи:

1. Получение никелевых осадков с высокоразвитой поверхностью в условиях импульсного электролиза / Н. И. Останин, Т. Н. Останина, Н. А. Мерзляков, В. С. Никитин, В. М. Рудой, Т. С. Кулошвили (**Т.С. Трофимова**) // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т. 28, № 2. – С. 39-48. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_2_39

2. Features of hydrogen evolution during electrodeposition of loose deposits of copper, nickel and zinc / V. S. Nikitin, T. N. Ostanina, V. M. Rudoi, T. S. Kuloshvili (**T.S. Trofimova**), A. B. Darintseva // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – Vol. 870. – P. 114230. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114230

3. Modeling 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. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.093

4. Влияние структуры и морфологии пористых осадков на основе никеля на их электрокаталитические свойства при получении водорода / **Т. С. Трофимова**, А. Б. Даринцева, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, И. Е. Ильина // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2021. – Т. 15, № 4. – С. 57–67. DOI: 10.17073/1997-308X-2021-4-57-67

5. Влияние плотности тока на структуру электролитических пен никеля и их каталитические свойства при получении водорода. / **Т. С. Трофимова**, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, Е. А. Мазурина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – Т. 25, № 1. – С. 139-148. DOI: 10.17308/kcmf.2023.25/10981

6. 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. – Vol. 48, № 59. – P. 22389-22400. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.209.

Тезисы докладов:

1. Влияние состава электролита на электроосаждение никелевых пен / Т. С. Кулошвили (**Т.С. Трофимова**), Т. Н. Останина, В. М. Рудой, А. Б. Даринцева // Современные электрохимические технологии и оборудование - 2019: материалы Международной научно-технической конференции. – Минск. – 2019. – С. 215-219.
2. Влияние состава электролита на электрокаталитические свойства никелевых пен / Т. С. Кулошвили (**Т.С. Трофимова**), А. А. Кривенко, Т. Н. Останина // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика: материалы Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти проф. Данилова Н. И. (1945-2015). – Екатеринбург. – 2019. – С. 465-468.
3. Динамика электроосаждения пористых никелевых осадков / Т. С. Кулошвили (**Т.С. Трофимова**), Т. Н. Останина, А. А. Кривенко, А. Б. Даринцева // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: Сборник материалов IV Международной научной конференции молодых ученых. – Энгельс. – 2020. – С. 65-69.
4. Моделирование электроосаждения рыхлых осадков никеля в гальваностатическом режиме электролиза / В. С. Никитин, Т. Н. Останина, Т. С. Кулошвили (**Т.С. Трофимова**), В. М. Рудой // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Сборник научных трудов XVIII Российской конференции (с международным участием). – Нальчик. – 2020. – С. 157-161.
5. Влияние толщины пористого никелевого осадка на его каталитические свойства при катодном выделении водорода / Т. С. Кулошвили (**Т.С. Трофимова**), Т. Н. Останина, А. А. Кривенко, Н. И. Останин // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Сборник научных трудов XVIII Российской конференции (с международным участием). – Нальчик. – 2020. – С. 394-397.
6. 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 - 2021: материалы международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск. – 2021. – С. 221-224.
7. Влияние материала подложки на структурные свойства никелевых пен / **Т. С. Трофимова**, Т. Н. Останина // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021): материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая. – Воронеж. – 2021. – С. 146-147.

8. Исследование влияния природы осаждаемого металла на морфологию электролитических осадков / **Т. С. Трофимова**, А. Б. Даринцева, Т. Н. Останина, И. Е. Ильина // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: сборник тезисов докладов XXVI Уральской школы металловедов-термистов. – Екатеринбург. – 2022. — С. 177-181.

9. Подход к оценке проницаемости металлических пен для эвакуации водорода / В. М. Рудой, **Т. С. Трофимова**, Т. Н. Останина, Н. И. Останин // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов: сборник тезисов докладов XXVI Уральской школы металловедов-термистов. – Екатеринбург. – 2022. – С. 166-170.

10. Влияние импульсного режима на морфологию никелевых пен и их каталитические свойства / **Т. С. Трофимова**, Т. Н. Останина, В. М. Рудой, Н. И. Останин // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Екатеринбург. – 2022. – С. 307-309.

11. Нанесение катализатора NiFe-P на поверхность электролитических пен никеля и его влияние на реакцию выделения водорода в щелочи / **Т. С. Трофимова**, Т. Н. Останина, Е. А. Мазурина, В. М. Рудой // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов V Международной научной конференции молодых ученых. – Энгельс. – 2023. – С. 78-82.

12. Каталитические свойства никелевых осадков, полученных в импульсном режиме, по отношению к реакции выделения водорода / **Т. С. Трофимова**, Т. Н. Останина // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: сб. трудов Второго Всероссийского семинара. – Екатеринбург. – 2023. – С. 135-137.

13. Оценка стабильности каталитических свойств пен никеля / **Т. С. Трофимова**, Е. А. Мазурина, А. Гордеева, Т. Н. Останина // Инновационные материалы и технологии: сборник заочных докладов Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. – Минск. – 2023. – С. 73-76.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фатеев, В. Н. Водородная энергетика в России и СССР / В. Н. Фатеев, С. А. Григорьев, Е. А. Серегина // Российские нанотехнологии. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 262–279. DOI: 10.1134/S1992722320030048

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. – Vol. 51. – P. 4331-4346. DOI:10.1039/c4cc06638c

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. DOI:10.1016/S0013-4686(99)00422-3

4. Shin, H. Copper foam structures with highly porous nanostructured walls / H. Shin, M. Liu // *Chemistry of Materials*. – 2004. – Vol. 16, № 25. – P. 5460-5464. DOI: 10.1021/cm048887b

5. 3-D Network Pore Structures in Copper Foams by Electrodeposition and Hydrogen Bubble Templating Mechanism / W. Zhang, Ch. Ding, A. Wang, Y. Zeng // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162, № 8. – P. D365-D370. DOI: 10.1149/2.0591508jes

6. 3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media / K. I. Siwek, S. Eugenio, D. M. F. Santos, M. T. Silva, M. F. Montemor // *International Journal of Hydrogen energy*. – 2019. – № 44. – P. 1701-1709. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.070