

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Останина Татьяна Николаевна

Екатеринбург

2023

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1 ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ .....	13
1.2 ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА.....	15
1.3 КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ И МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА .....	18
1.4 МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ ИЗ ПУЗЫРЬКОВ ВОДОРОДА.....	23
1.4.1 Влияние состава электролита .....	25
1.4.2 Влияние плотности тока.....	31
1.4.3 Влияние времени осаждения.....	34
1.4.4 Влияние условий электролиза .....	36
1.5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ОБЗОРУ ЛИТЕРАТУРЫ .....	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	40
2.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	40
2.2 ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН.....	40
2.2.1 Условия синтеза никелевых пен в гальваностатическом режиме .	41
2.2.2 Условия синтеза никелевых пен в импульсных режимах.....	42
2.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПО ТОКУ.....	43
2.4 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПЕН .....	45
2.4.1 Изготовление шлифов .....	45
2.4.2 Оптическая микроскопия .....	45
2.4.3 Электронная сканирующая микроскопия.....	46
2.5 РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ.....	47
2.6 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ .....	48
2.6.1 Электрохимическая импедансная спектроскопия .....	49
2.6.2 Циклическая вольтамперометрия.....	51
2.6.3 Линейная вольтамперометрия .....	51
2.6.4 Гальваностатические исследования стабильности.....	52
2.7 СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ .....	52

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЕН НИКЕЛЯ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА .....	54
3.1 Исследование закономерностей электроосаждения пористых осадков никеля и изменения их структуры во времени и по толщине осадка	54
3.1.1 Экспериментальные данные и количественные закономерности процесса формирования пористой структуры осадка никеля во времени.....	55
3.1.2 Определение площади поверхности выделения водорода, как характеристики динамической матрицы, при параллельном разряде ионов никеля .....	63
3.1.3 Использование модельных представлений для описания процесса формирования пористой структуры пен никеля.....	69
3.2 Влияние материала подложки на электроосаждение и структуру пен никеля .....	73
3.3 Влияние плотности тока на динамику роста и структуру никелевых пен.....	81
3.4 Влияние импульсного режима на структуру пен никеля .....	93
3.4.1 Влияние параметров импульсных режимов на пористую структуру осадков.....	94
3.4.2 Формирование структуры никелевого осадка в процессе импульсного электролиза.....	99
3.5 Заключение к главе .....	104
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧИ.....	107
4.1 Влияние материала подложки на каталитические свойства никелевых пен.....	112
4.2 Влияние плотности тока осаждения на каталитические свойства никелевых пен.....	117

4.3	ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО РЕЖИМА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПЕН .....	124
4.4	ОЦЕНКА ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ПЕН НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ .....	129
4.4.1	Определение площади поверхности методом электрохимической импедансной спектроскопии.....	129
4.4.2	Определение площади поверхности методом циклической вольтамперометрии.....	133
4.5	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА FeNi-P ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПЕН НИКЕЛЯ .....	137
4.6	ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ.....	144
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	147
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	149
	ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	169
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	170
	ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	171

## ВВЕДЕНИЕ

### **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. [2-7]. В работах [2-4, 6-7] описан метод DHBT 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, 7]. 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 [6]. Большинство работ посвящено изучению влияния состава электролита и условий электролиза на размер и количество макропор на поверхности металлических пен [3-7]. 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/см<sup>2</sup> поверхность выделения водорода на пенах толщиной

80 мкм увеличивается с 2,7 до 5,9 см<sup>2</sup>/см<sup>2</sup> 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/см<sup>2</sup> 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/см<sup>2</sup> 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  $1,2 \text{ A/cm}^2$ , обладают высокой каталитической активностью по отношению к реакции выделения водорода. Деполяризация выделения водорода в растворе щелочи на пенах, полученных при плотности тока  $1,2 \text{ A/cm}^2$ , составляет  $312 \text{ мВ}$  при толщине  $10\text{-}14 \text{ мкм}$ , и увеличивается до  $374 \text{ мВ}$  при толщине  $136 \text{ мкм}$ .

3. Показано, что использование импульсного режима электролиза с амплитудой  $0,3 \text{ A/cm}^2$  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 деполяризацию процесса выделения водорода до  $440 \text{ мВ}$ .

### **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.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Пористые электродные материалы, обладающие высокоразвитой поверхностью, находят широкое применение в различных электрохимических устройствах (химические источники тока, суперконденсаторы, сенсоры) и технологиях. Использование таких электродных материалов при электролизе позволяет существенно уменьшить перенапряжение на катоде и/или аноде. Необходимость снижения энергозатрат без потери производительности процесса является причиной использования электродов с высокоразвитой поверхностью при получении водорода электролизом щелочных растворов.

Электролитические металлические пены характеризуются высокой пористостью, которая обеспечивает большую площадь поверхности при относительно малых геометрических размерах, обладают хорошей адгезией к подложке, электрической и теплопроводимостью, присущей металлам. Подобные свойства делают их перспективными материалами в качестве электродов при получении водорода электрохимическим методом.

### 1.1 Получение водорода электролизом

В современном мире водородная энергетика приобретает все большее значение. Производство водорода для данного направления осуществляется в основном за счет паровой каталитической конверсии углеводородов (96% процентов от общего объема производства водорода) [8]. Однако данный метод имеет негативное влияние на окружающую среду из-за выбросов диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ). Загрязнение атмосферы, а также недостаточная чистота получаемого водорода (96-97 об. %) являются недостатками данного метода [1]. Более перспективным с точки зрения экологии является метод получения водорода электролизом, который позволяет получить высокочистый водород и устранить вредные выбросы в атмосферу. Одним из преимуществ данного метода является

возможность комбинирования его с возобновляемыми источниками энергии [8 - 10]. Однако на долю электролитического производства водорода приходится всего 4% в общем объеме производства, что связано с высокой энергозатратностью данного метода. Существует три основных типа электролизеров: щелочной, твердооксидный и электролизеры с протонообменной мембраной. Твердооксидные электролизеры работают в диапазоне температур от 700 до 1000 °С [11]. При таких температурах обратимое напряжение разложения воды составляет менее 1 В, что способствует уменьшению напряжения на электролизере и, соответственно снижению энергозатрат. Однако подобные электролизеры целесообразно устанавливать только там, где имеются источники тепловой энергии, которая не находит применения. Поэтому данная технология пока не получила широкого распространения. В настоящее время в промышленности используются щелочные электролизеры и электролизеры с протонообменной мембраной [12]. Последние являются надежными и способны работать при высоких плотностях тока, что обеспечивает более высокую производительность по водороду. Несмотря на достоинства, в данных электролизерах используются катализаторы на основе металлов платиновой группы и дорогостоящие протонообменные мембраны [13], что увеличивает их стоимость. Оптимальным вариантом являются водно-щелочные электролизеры. Технология получения водорода методом водно-щелочного электролиза хорошо известна в промышленности. Для реализации данного процесса не требуется дорогостоящего оборудования. Стоимость основных материалов электродов и диафрагм достаточно низкая по сравнению с остальными типами электролизеров.

В основе щелочного электролиза лежит реакция разложения воды под действием электрического тока. В щелочной среде на катоде происходит реакция выделения водорода:



На аноде выделяется кислород в соответствии с уравнением:



Суммарную реакцию можно представить в следующем виде:



Обратимое напряжение разложения воды (ур. 3) при температуре 25 °С и давлении 1 атм составляет 1,229 В [14]. Однако в реальных условиях напряжение на электролизере включает в себя несколько составляющих. К разности равновесных потенциалов (напряжению разложения воды) добавляются энергопотери, связанные с перенапряжением реакций выделения водорода на катоде (ур. 1) и кислорода на аноде (ур. 2), падением напряжения в электролите, в диафрагме и в контактах [15]. Среди перечисленных факторов наиболее значимый вклад в потери энергии при электролизе вносит перенапряжение электродных процессов, в том числе выделения водорода. Особенности протекания данного процесса в значительной степени определяются материалом катода и условиями электролиза. Совершенствование электролизеров идет по пути получения новых каталитически активных электродных материалов, позволяющих снизить перенапряжение катодного и анодного процессов за счет увеличения электрохимически активной поверхности и/или использования катализаторов.

## 1.2 Перенапряжение реакции выделения водорода

Реакция выделения водорода на катоде протекает при высоком перенапряжении на большинстве электродных материалов. Наиболее высокая поляризация характерна для s- и p-металлов, таких как свинец, ртуть. Переходным металлам (d-металлы) и металлам платиновой группы, наоборот, присуща низкая поляризация, что связано с их электронной структурой [16]. На величину перенапряжения водорода оказывает влияние также кристаллическая структура металла. Например, на платине наибольшее перенапряжение наблюдается для поликристаллических электродов по сравнению с монокристаллами платины [14]. В ряде работ [15, 17-18] приведены данные по значениям перенапряжения водорода на различных катодных материалах и в различных условиях. В растворе щелочи

наиболее низкое перенапряжение наблюдается для платинированной платины: при плотности тока  $2000 \text{ А/м}^2$  перенапряжение водорода составляет 95 мВ. На гальваническом никеле перенапряжение водорода относительно невелико и в щелочных растворах при  $2000 \text{ А/м}^2$  составляет 210 мВ [15]. При повышении температуры перенапряжение существенно снижается. Так для платинированной платины в растворе щелочи при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $2000 \text{ А/м}^2$  оно достигает 55 мВ, а для гальванического никеля – 100 мВ.

Перенапряжение реакции выделения водорода ( $\eta_H$ ) представляет собой разность между потенциалом под током ( $E_i$ ) и равновесным потенциалом выделения водорода в используемом электролите ( $E_{p,H_2}$ ):

$$\eta_H = E_i - E_{p,H_2} \quad (4)$$

Равновесный потенциал восстановления водорода определяется величиной рН раствора в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{p,H_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{ст}}{p_{H_2}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}}{a_{ст}} = -\frac{2,3RT}{F} \cdot pH \quad (5)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $96500 \text{ Кл/моль}$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ ,  $T$  – температура,  $K$ ,  $a_{H^+}$  – активность ионов водорода,  $\text{моль/м}^3$ ,  $p_{H_2}$  – парциальное давление газообразного водорода,  $\text{атм}$ ,  $p_{ст}$  и  $a_{ст}$  – значения активности ионов и парциального давления газа, соответствующие выбранным размерностям,  $\text{моль/м}^3$  и  $\text{атм}$ .

В целом величина перенапряжения реакции выделения водорода зависит от многих факторов таких как природа металла, состояние его поверхности, величина задаваемой плотности тока, температура, при которой проводится электролиз, состав электролита.

При условии  $|\eta_H| \gg 30 \text{ мВ}$  зависимость перенапряжения водорода от величины плотности тока имеет линейный характер в координатах  $\eta - \lg(i)$  и подчиняется уравнению Тафеля [13]:

$$\eta = -\eta_H = a + b \cdot \lg i \quad (6)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные уравнения Тафеля,  $i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>.  
Константы  $a$  и  $b$  включают кинетические параметры:

$$a = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \cdot \lg i_0 \quad (7)$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (8)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $i_0$  – ток обмена.

Постоянные  $a$  и  $b$  в ур. (6) определяют экспериментально. Постоянная  $a$  зависит от материала электрода, состояния его поверхности, состава раствора электролита и температуры [15, 20]. Для различных металлов она изменяется в довольно широких пределах [18, 20]. При развитии поверхности электрода, а также при удалении с его поверхности оксидов значение постоянной  $a$  уменьшается. Изменение коэффициента  $b$  в зависимости от природы металла и состава раствора невелико и для многих металлов находится в диапазоне от 0,10 до 0,13 [16, 18].

Реакция электрохимического восстановления водорода представляет собой сложный процесс, состоящий из нескольких стадий. Основными являются стадии разряда водородосодержащих частиц на катоде с образованием адсорбированных атомов водорода  $H_{ads}$  (стадия Фольмера), удаление адсорбированных атомов с поверхности катода за счет электрохимической десорбции (стадия Гейровского) или химической рекомбинации (стадия Тафеля) [16, 21]. Перечисленные реакции можно записать в следующем виде для щелочных растворов:



Каждая из перечисленных стадий может определять скорость всего электродного процесса, то есть быть лимитирующей. В зависимости от вида лимитирующей стадии выделяют несколько механизмов реакции выделения водорода. Протекание реакции в соответствии с тем или иным механизмом в большей степени зависит от природы материала катода. Например, для железа,

никеля и кобальта типичный механизм выделения водорода включает быструю стадию разряда и медленную стадию электрохимической десорбции [16], в то время как для металлов платиновой группы, замедленной является стадия рекомбинации водорода [14], а для серебра и ртути более характерна замедленная стадия разряда ионов с образованием адсорбированных атомов водорода [19].

Значение тафелевского наклона для процесса восстановления водорода используется как один из критериев для установления механизма реакций выделения водорода на различных каталитических материалах. Например, при замедленном протекании стадии Фольмера, тафелевский угол наклона принимает значение равное 120 мВ, для замедленной стадии Тафеля эта величина равна 30 мВ [14, 19].

Понимание механизма процесса получения водорода и факторов, оказывающих влияние на него, играют важную роль при разработке новых электродных материалов для щелочного электролиза и исследовании их каталитических свойств.

### 1.3 Каталитически активные электроды и методы их синтеза

Одним из методов снижения перенапряжения реакции выделения водорода является использование каталитически активных материалов с развитой поверхностью. Использование таких электродов позволяет при сохранении величины тока на электролизере уменьшить истинную плотность тока и, следовательно, снизить перенапряжение. Основными критериями для оценки их эффективности являются перенапряжение реакции выделения водорода, значения постоянных  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля, плотность тока обмена водорода, стабильность, электрохимически доступная/активная площадь поверхности [22- 25]. В зарубежной литературе для сравнения различных типов катализаторов принято использовать величину перенапряжения при фиксированной плотности тока 10 и/или 100 мА/см<sup>2</sup> ( $\eta_{10}$  и  $\eta_{100}$  соответственно). С точки зрения практического

применения катализаторов интерес представляет стабильность каталитически активного материала [26], то есть сохранение низкого перенапряжения в течение длительного электролиза. Для оценки стабильности исследуемый материал выдерживают в течение длительного времени при определенной величине плотности тока или потенциала, а затем анализируют изменение, соответственно, потенциала или тока.

Наиболее известными и изученными катализаторами для реакции выделения водорода являются благородные металлы такие как платина, палладий, рутений, рений [26], а также их сплавы [27-29]. Перенапряжение реакции выделения водорода ( $\eta_{10}$ ) на платине составляет 33 и 80 мВ в 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  и в 1 моль/л КОН соответственно [30]. Однако использование катализаторов на основе благородных металлов нецелесообразно, ввиду их высокой стоимости. В связи с этим одним из методов увеличения эффективности катализаторов является допирование каталитически активных электродных материалов благородными металлами [31-33]. Это позволяет существенно снизить перенапряжение водорода. Например, в работе [32] показано, что при использовании катализатора Ru-Ni(OH)<sub>2</sub>, осажденного на никелевую пену, в растворе серной кислоты было достигнуто перенапряжение выделения водорода 64 мВ при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>.

Несмотря на высокую каталитическую активность благородных металлов, в настоящее время большое количество работ по созданию новых катализаторов для реакции выделения водорода в щелочи посвящено изучению переходных металлов, а также различных соединений на их основе [8, 12, 33-58].

Наиболее популярными являются никелевые катализаторы, так как никель обладает достаточно низким перенапряжением водорода. Хотя свойства никеля по отношению к реакции выделения водорода в щелочи давно изучены, современные исследователи [59] разрабатывают способы повышения его эффективности за счет увеличения электрохимически активной поверхности. Например, в работе [48] методом темплатного электроосаждения в поры анодированного алюминия был синтезирован никелевый электрод, представляющий собой нитевидные

нанокристаллы с преобладающей кристаллографической плоскостью (220). Перенапряжение водорода ( $\eta_{10}$ ) в растворе щелочи на данном электроде составило 128 мВ.

Российские исследователи [50-53] для увеличения поверхности никелевых электродов используют метод электроосаждения никелевого покрытия в присутствии мелкодисперсного порошка никеля в электролите. Частицы никелевого порошка зарываются в покрытие, что приводит к повышению его шероховатости и, как следствие, к снижению перенапряжения по сравнению с гладкими никелевыми электродами.

В ряде работ [3, 7, 60-63] методом электроосаждения на динамическую матрицу из пузырьков водорода (ДНВТ) были получены электролитические никелевые пены, обладающие высокоразвитой поверхностью. Для них величина  $\eta_{10}$  находится в диапазоне от 260 до 370 мВ. Электроосаждение сплавов переходных металлов, таких как NiCo [64-66], NiCu [66-68], NiMo [41, 50, 69] в форме электролитических пен позволяет получить более существенное снижение перенапряжения как за счет развитой поверхности, так и каталитических свойств нескольких переходных металлов. Наибольшей эффективностью среди сплавов переходных металлов обладают сплавы никеля с молибденом, перенапряжение водорода ( $\eta_{10}$ ) на них составляет от 151 до 216 мВ [69]. Однако, соединения никель-молибден подвержены сильной деградации в растворе щелочи [50].

Снижение перенапряжения водорода на металлических электродах с развитой поверхностью возможно путем нанесения на их поверхность соединений, обладающих каталитическими свойствами по отношению к реакции получения водорода. Хорошую каталитическую активность проявляют такие соединения переходных металлов как фосфиды (и другие соединения с фосфором) [25, 35, 42-43, 49-53, 56], халькогениды [34, 54, 57] и нитриды [35, 70]. Оксиды и слоистые двойные гидроксиды (СДГ) переходных металлов обладают каталитическими свойствами по отношению к реакции выделения кислорода, однако в ряде работ [23, 34, 36, 39, 40, 46, 58] было показано, что при определенных условиях они могут также снижать сопротивление реакции выделения водорода. Для увеличения

каталитической активности оксидов и СДГ используют методы допирования благородными металлами [23, 32-33], нанесения дополнительных слоев каталитически активных соединений таких как биметаллические сплавы [36], фосфиды [55]. В чистом виде оксиды и гидроксиды переходных металлов в качестве катализаторов выделения водорода не используются.

Другим активно исследуемым типом катализаторов являются соединения, которые в зарубежной литературе называют «heterostructures» [24, 37-38, 47]. Подобные катализаторы состоят из двух или более типов материалов, которые химически или физически связаны друг с другом [25, 34]. В работе [47] были синтезированы наночастицы фосфида железа на нанопластинках фосфида никеля, полученного на никелевой пене. Данный катализатор позволил снизить перенапряжение водорода в щелочи до 64 мВ при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>. В другой работе [38] исследователи получили многослойный катализатор ZnCo/MoS<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/NF. Данный катализатор состоял из никелевой пены, на которую последовательно наносили три слоя: первый слой – сульфид кобальта, второй – сульфид молибдена, третий – слоистый двойной гидроксид цинка-кобальта. В растворе щелочи на катализаторе ZnCo/MoS<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/NF величина перенапряжения ( $\eta_{10}$ ) составила 31 мВ. Хорошие каталитические свойства данного катализатора авторы [38] объясняют тем, что сочетание сульфидов кобальта и молибдена с СДГ цинка-кобальта способствует увеличению скорости диссоциации воды за счет хемосорбции H<sub>ads</sub> и OH<sup>-</sup>. Однако, несмотря на простоту методов, используемых для получения отдельных слоев катализатора (гидротермальный и электрохимический), синтез многослойных структур является трудоемким процессом, требующим контроля морфологии каждого слоя, что затрудняет его масштабирование. В связи с этим подобные катализаторы в промышленном производстве водорода на данный момент не используются, несмотря на их высокую каталитическую активность.

Соединения переходных металлов с фосфором проявляют хорошие каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в кислоте [34-35, 70], в щелочи их эффективность немного снижается, и они менее стабильны.

Значительную роль в каталитических свойствах подобных соединений играет их морфология и кристаллическая структура, которые в большой степени зависят от метода и условий синтеза. В связи с этим ряд исследований [42-43, 49-53, 56] направлен на улучшение каталитических свойств соединений фосфора с переходными металлами, в частности с никелем.

Наиболее распространен двухстадийный метод синтеза фосфидов переходных металлов [25, 42, 55-56, 70]. Первой стадией является приготовление прекурсора, например гидроксида переходных металлов, затем следует стадия фосфоризации.

В работе [42] исследователи синтезировали фосфид никеля-кобальта, представляющего собой большое количество тонких вертикально расположенных листов, объединенных в сферические частицы. Такую морфологию исследователи называют похожей на цветы (flower-like). Синтез осуществляли гидротермальным методом с последующей низкотемпературной фосфоризацией. Величина  $\eta_{10}$  для их катализатора составила 109 мВ в растворе щелочи. Хорошие каталитические свойства авторы [42] связывают с высокой площадью активной поверхности, которую обеспечивает полученная морфология.

Исследователи [43] синтезировали высокопористый катализатор Ni-P методом электрохимического осаждения с использованием динамической матрицы из пузырьков водорода. Осаждение сплава Ni-P происходило за счет добавки гипофосфита натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  в электролит для получения никелевых пен. В результате осаждения в интенсивном режиме электролиза (начальная катодная плотность тока  $10 \text{ A/cm}^2$ ) осадки обладали высокоразвитой поверхностью, причем распределение атомов Ni и P было равномерным по всему электроду. Величина перенапряжения при плотности тока  $10 \text{ mA/cm}^2$  и  $100 \text{ mA/cm}^2$  для данного катализатора составила 99 и 144 мВ в щелочи. Исследования стабильности данного соединения показали, что при плотности тока  $100 \text{ mA/cm}^2$  в течение 10 часов наблюдается увеличение перенапряжения на 20 мВ.

В работах российских авторов [28, 49-53] соединения никеля с фосфором получают методом химического восстановления никеля гипофосфитом натрия.

Также данным методом в работах [51] и [28] были получены соединения Ni-Co-P<sub>x</sub> и Ni-Re-P. Катализаторы данного типа обеспечивают существенное снижение перенапряжения водорода. В области высоких плотностей тока  $> 100$  мА/см<sup>2</sup> перенапряжение водорода на пористых электродах, модифицированных NiP<sub>x</sub>, меньше на 310 мВ по сравнению с гладкими никелевыми электродами [52]. Однако исследователи [53] отмечают, что при содержании фосфора в покрытии более 10 % эффективность катализаторов уменьшается вследствие отравления поверхности. В связи с этим при создании каталитически активных электродов, содержащих фосфор, необходим контроль их состава.

Среди рассмотренных каталитических материалов интерес вызывают металлические электролитические пены. Синтез пористых пен отличается простотой, так как для их получения не требуется специального оборудования. Метод электрохимического осаждения позволяет регулировать свойства и морфологию пористой структуры, а соответственно, и каталитические свойства за счет изменения параметров электролиза. Благодаря развитой структуре электролитических пен достигается снижение перенапряжения выделения водорода. Кроме того, для дальнейшего уменьшения величины перенапряжения водорода электролитические пены можно использовать в качестве подложки для нанесения каталитически активных соединений.

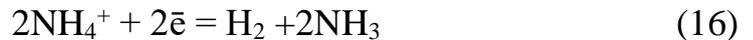
#### **1.4 Метод динамической матрицы из пузырьков водорода**

Перспективным методом получения пористых каталитически активных материалов является метод динамической матрицы из пузырьков водорода. В основе данного метода лежит процесс электроосаждения металла в интенсивных режимах электролиза, когда начальная плотность тока (плотность тока на единицу геометрической поверхности электрода) намного превышает предельную диффузионную плотность тока [2]. В таких условиях восстановление металла сопровождается интенсивным выделением водорода. Поскольку для получения пен

используются в основном кислые и слабокислые электролиты, то процесс выделения водорода можно описать следующими уравнениями:



В работах [3, 7, 71] авторы убедительно показали, что в присутствии солей аммония выделение водорода возможно по следующей реакции:



Образующиеся в результате реакций (12), (14), (15) или (16) пузырьки газа блокируют часть поверхности катода, формируя своеобразную матрицу. Параллельно с этим процессом происходит осаждение металла на свободных участках поверхности катода, то есть между пузырьками газа. В условиях высоких диффузионных ограничений по доставке ионов металла к поверхности электрода, его кристаллизация происходит в форме дендритного осадка. В результате получается пористый материал, характеризующийся сложной системой пор. Одна из особенностей электролитических пен заключается в том, что они обладают иерархической структурой, то есть размер пор увеличивается в направлении от подложки к внешнему слою осадка [72]. Это связано с тем, что на начальных этапах осаждения пузырьки газа покидают поверхность электрода свободно, и их размеры зависят в большей степени от величины поверхностного натяжения, плотности электролита, смачиваемости электрода и величины выталкивающей силы, действующей на пузырь газа [73]. При дальнейшем осаждении слой металла увеличивается, в этом случае часть пузырьков газа, образующихся в глубине осадка между ветвями дендритов, проходит через мелкие поры и небольшие каналы, которые образовались ранее. Вследствие этого вероятность коалесценции маленьких пузырьков в крупные будет повышаться по мере увеличения толщины осадка [74]. Другой особенностью электролитических пен является наличие макро- и микропористости. Макропоры [3] представляют собой каналы выделения пузырьков водорода в процессе получения пен. Размер макропор соответствует

диаметру пузырьков в момент их отрыва от поверхности осадка, а плотность их распределения по поверхности электрода будет в основном определяться поведением пузырьков во время электролиза. Синтез пен происходит из разбавленных растворов в интенсивных режимах электролиза, в этом случае металл осаждается в виде разветвленных дендритов. Система пустот между отдельными дендритами и их ветвями образует микропористость [5]. Совокупность макро- и микропористости обеспечивает наличие высокоразвитой поверхности электролитических пен.

В настоящее время известно, что метод динамической матрицы из пузырьков водорода используется для получения медных [4-6, 74-86], никелевых [3, 7, 59-63, 71, 87-103], кобальтовых [104-106], серебряных [107], оловянных [108] и золотых пен [109], а также различных двух- и трехкомпонентных сплавов, например NiCu [66-68, 110-115], NiCo [64-66, 116-117], NiMo [69], CoCu [66, 118], ZnCu [119], NiCuFe [112], NiFeCo [120].

У данного метода получения пористых материалов существует ряд преимуществ. Среди них можно выделить простоту используемого оборудования и возможность масштабирования, а также получение пористой структуры без использования дополнительных органических или неорганических веществ в качестве матрицы, соответственно без необходимости дополнительной операции по ее удалению. Однако основное преимущество метода заключается в возможности влиять на свойства получаемого электродного материала за счет изменения условий электролиза таких как состав электролита, время осаждения, величина задаваемого тока или потенциала и других.

#### *1.4.1 Влияние состава электролита*

Пористая структура пен образуется в результате протекания на электроде двух параллельных процессов: восстановления ионов металла и водорода. Основными компонентами электролита для получения металлических пен являются соль металла, чаще всего хлорид или сульфат, и соединение, являющееся

источником ионов водорода [2]. Для формирования дендритного осадка необходимо, чтобы задаваемая плотность тока была выше предельной диффузионной плотности тока, величина которой зависит от концентрации ионов металла в растворе. В связи с этим при увеличении концентрации ионов металла в растворе необходимо повышать плотность тока осаждения пен для обеспечения высокого уровня диффузионных ограничений разряда ионов металла. Авторами [4, 71, 81-82, 86] установлено, что для большинства металлов концентрация разряжающихся ионов должна находиться в диапазоне от 0,1 моль/л до 0,4 моль/л. Данный диапазон концентраций обеспечивает создание диффузионных ограничений, необходимых для кристаллизации металла в виде дендритов при относительно небольших плотностях задаваемого тока. При более низких концентрациях солей металла в растворе стенки пор осадка становятся тонкими и хрупкими, соответственно устойчивость пористой структуры в этом случае снижается [82]. При повышении концентрации ионов металла в растворе уровень диффузионных ограничений для их разряда может снижаться вплоть до условий, в которых формируется компактный осадок [71]. Кроме того, высокая концентрация ионов металла приводит к увеличению диаметра ветвей дендритов и срастания их друг с другом [82], что приводит к уменьшению микропористости осадков. Концентрация ионов металла также оказывает значительное влияние на скорость роста осадка и на долю тока, идущую на осаждение металла [82, 86]. Чем выше концентрация соли в растворе для получения пен, тем больше выход по току металла и, соответственно, ниже выход по току водорода. В результате образуется недостаточное количество пузырьков водорода на катоде, что приводит к уменьшению количества пор и увеличению их диаметров [81, 86].

Важным критерием с точки зрения формирования пористого осадка является величина pH раствора, так как она будет оказывать значительное влияние на процесс выделения водорода. Величина pH будет определяться концентрацией компонента электролита, служащего источником ионов водорода. В случае с медными пенами таким компонентом является серная кислота [4-6, 74-86], а для никелевых пен эту роль чаще всего выполняет хлорид аммония [3, 7, 62-63, 87-88,

90-94, 98, 101-103]. При высоких значениях рН потенциал восстановления ионов водорода будет смещаться в область отрицательных значений, что приведет к затруднению данного процесса и уменьшению количества пузырьков водорода, выделяющихся на катоде [4, 71]. При недостатке пузырьков газа динамическая матрица, являющаяся основой пористой структуры, не формируется. Кроме того, при высоких значениях рН ( $\text{pH} > 4$ ) становится возможным гидролиз с выпадением в осадок нерастворимых гидроксидов металлов [101]. Слишком низкие значения рН электролита ( $\text{pH} < 3$ ) также неблагоприятно влияют на процесс осаждения пен. Исследования [71] показали, что при низких рН образование пористой структуры не происходит ввиду высокой скорости выделения водорода. В таких условиях время нахождения пузырьков газа на поверхности электрода невелико, металл не успевает заполнить пространство между ними, и в результате происходит формирование сплошного слоя осадка.

Одним из способов контроля пористой структуры электролитических пен является использование различных добавок в раствор электролита [4, 6-7, 78-81, 83, 85-86, 92, 97, 98, 105-106, 108]. На основе имеющихся литературных данных можно разделить используемые добавки на две группы. В первую группу можно отнести добавки, которые оказывают значительное влияние на процесс выделения водорода. К таким добавкам можно отнести цетилтриметиламмония бромид (СТАВ) [79, 86], полиэтиленгликоль (PEG) [85, 92], лаурилсульфат натрия (SDS) [97-98], уксусную кислоту [4, 80-81, 108] и сульфат натрия [79]. Данные добавки являются стабилизаторами, они предотвращают слияние пузырьков водорода, что приводит к формированию большого числа пузырьков небольшого диаметра на поверхности катода. СТАВ, PEG и SDS относятся к поверхностно-активным веществам (ПАВ). Механизм их действия заключается в том, что они адсорбируются на границе раздела фаз жидкость-газ и снижают величину поверхностного натяжения. В результате процесс коалесценции мелких пузырьков водорода оказывается затруднен, и пузырьки «стабилизируются». Однако ПАВ будут эффективно работать только в определенном диапазоне концентраций. После достижения критической концентрации мицеллообразования [86]

дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не приводит к повышению стабилизирующего эффекта.

Добавка уксусной кислоты в электролит для получения электролитических медных пен оказывает значительное влияние на их морфологию. Даже в небольших количествах она приводит к заметному уменьшению диаметров пор и увеличению их количества [4, 80-81, 108]. Это происходит вследствие того, что уксусная кислота подавляет слияние мелких пузырьков, а также в ее присутствии увеличивается количество ионов водорода в растворе [80]. В результате большое количество близко расположенных пузырьков небольшого диаметра формируют динамическую матрицу, что приводит к получению пен, характеризующихся высокой пористостью.

Во вторую группу можно отнести добавки, оказывающие большее влияние на процесс электроосаждения дендритов, которые формируют стенки пор. В эту группу входят бензотриазол (БТА) [78], агар-агар [105], сульфат аммония [78-79, 85], хлорид натрия [6-7, 79] и соляная кислота [4, 6, 85]. Причем действие данных добавок различается. Введение в раствор БТА и агар-агара приводит к росту глобулярных частиц и уменьшению высоты получаемого осадка. БТА адсорбируется на поверхности растущего осадка с образованием слоя комплексных частиц  $\text{Cu(I)BTA}$ , которые принимают участие в электрохимической реакции [78]. За счет этого происходит ингибирование роста пены. В случае с агар-агаром происходит адсорбция молекул на поверхности электрода, что приводит к изменению двойного электрического слоя и влияет на электродный процесс [105]. В результате происходит снижение скорости роста осадка. Добавки хлорида натрия и соляной кислоты, наоборот, способствуют ветвлению дендритов, образующих стенки пор, и увеличению толщины осадка [79]. В случае осаждения медных пен действие хлорида натрия и соляной кислоты обусловлено наличием ионов  $\text{Cl}^-$ , которые являются катализаторами электрохимического восстановления меди [4, 6]. Ионы хлора, даже в небольшом количестве, приводят к увеличению скорости переноса электронов за счет образования хлоридных мостиков с ионами меди во время процесса электроосаждения [79]. Добавление в электролит для получения

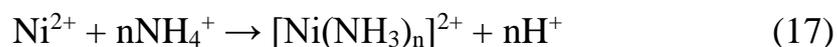
медных пен хлорида или сульфата аммония приводит к изменению морфологии осадка вследствие формирования тонких, иглообразных дендритов [78-79, 85]. Авторы [78] связывают этот факт с образованием аммиакатных комплексов меди в результате значительного увеличения рН раствора в приэлектродном пространстве. Образующиеся комплексы принимают участие в реакции восстановления меди, тем самым меняя кинетику процесса. Комплексные ионы адсорбируются на определенных гранях кристалла, и за счет этого происходит формирование вытянутых иглообразных дендритов [78].

В большинстве работ, посвященных использованию добавок, отражено влияние концентрации и типа ПАВ на изменение морфологии электролитических пен (количество и размер макропор, форма дендритов). При этом влияние ПАВ на адгезию исследовано недостаточно. Также в литературе отсутствуют данные о зародышеобразовании органических соединений в осадок, что может отразиться на чистоте металлических пен.

При электроосаждении никелевой пены важную роль играет хлорид аммония, который увеличивает электропроводность раствора, служит источником ионов водорода, является комплексообразователем, выступает в качестве буферной добавки и стабилизирует пузырьки водорода. Также в некоторых источниках [3, 61] отмечается увеличение механической прочности получаемого осадка при добавлении хлорида аммония в раствор электролита.

В процессе электроосаждения никеля при высоких плотностях тока происходит быстрое увеличение рН электролита в прикатодном пространстве из-за интенсивного выделения водорода. При достижении величины рН гидратообразования ( $\text{pH} \approx 6,2$ ) у поверхности электрода становится возможным образование осадка гидроксида никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [17, 121]. Для предотвращения гидролиза используют буферную добавку хлорида аммония. При концентрации хлорида аммония в растворе электролита более 0,95 моль/л становится возможным образование аммиакатных комплексов никеля, после чего гидролиз не наблюдается [101, 121].

Хлорид аммония является сильным комплексообразователем. При достаточной его концентрации в растворе электролита ионы  $\text{Ni}^{2+}$  происходит образование комплекса [3, 71, 122, 123]:



При увеличении pH электролита аммиак, образующийся в ходе реакции (16), также может взаимодействовать с ионами никеля с образованием комплексов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ , причем координационное число комплекса  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  (n) будет увеличиваться с ростом pH раствора [78]. В целом образование в растворе тех или иных частиц связано с концентрацией  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и величиной pH раствора. В работе Xiangtao Yu et al. [101] показано, что при высокой концентрации хлорида аммония значение pH, при котором будет происходить образование комплексов с аммиаком, снижается. В этом случае pH в приэлектродном слое будет быстро достигать величины образования комплексов, и они будут разряжаться на катоде в соответствии с уравнением [101]:



Данное предположение также подтверждено в работе [124] (Рис. 1), где показано, что при высоких значениях pH в растворе преобладают аммонийные комплексы никеля.

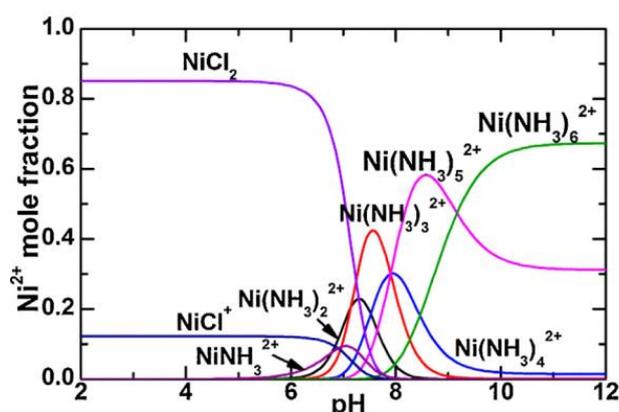


Рисунок 1 – Диаграмма распределения ионов никеля в зависимости от pH раствора [124], состав раствора – 0,05 моль/л  $\text{NiCl}_2$ , 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$

В результате образования комплексов потенциал восстановления никеля сдвигается в область отрицательных значений, за счет чего происходит торможение его восстановления [123].

Установлено [101], что существует две области концентраций хлорида аммония, которые приводят к образованию различной морфологии никелевых пен. При концентрации  $0,4 \div 0,75$  моль/л осаждаемая никелевая пена характеризуется наличием кратерообразных макропор (dish-like), количество которых постепенно увеличивается с ростом концентрации хлорида аммония. Вторая область – при концентрации  $0,75 \div 3$  моль/л – соответствует осадкам с сотообразными порами (honeycomb-like). При высокой концентрации хлорида аммония слияние пузырьков подавляется за счет его стабилизирующего действия. В результате происходит увеличение интенсивности выделения мелких пузырьков водорода, что приводит к формированию большого количества макропор малого диаметра [7]. Ряд авторов отмечают [3, 101], что увеличение концентрации хлорида аммония от 2 до 4 моль/л приводит лишь к незначительному изменению морфологии пен.

В нескольких работах было исследовано влияние добавки сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на морфологию никелевых пен. Данная добавка позволяет получить осадки, характеризующиеся большим количеством макропор и более мелкими дендритными частицами, по сравнению с осадками, полученными в растворе с хлоридом аммония [61, 71]. Однако в работе [61] установлено, что в электролите с сульфатом аммония снижается выход по току никеля, что связано с образованием в растворе двойной соли сульфата никеля(II)-аммония [17], что затрудняет восстановление никеля. Пористые осадки никеля, полученные в сульфатном электролите, обладают рыхлой структурой, плохо сцепленной с подложкой. По морфологии они ближе к порошкообразным осадкам.

#### *1.4.2 Влияние плотности тока*

Основным режимом, используемым для осаждения электролитических пен, является гальваностатический [3-4, 6-7, 60-61, 64-66, 68-69, 75-76, 78-79, 82-99, 101,

106-108, 110-118, 120]. Значительно меньше работ посвящено формированию пен в потенциостатических режимах [67, 71, 80, 104, 109, 119, 125-126], что связано с трудностями при реализации метода постоянного потенциала в промышленных условиях. Потенциостатический режим в основном используют для получения пен благородных металлов [109, 125, 126].

Величина задаваемой плотности тока играет важную роль при получении электролитических металлических пен, поскольку она определяет скорость процессов, протекающих во время электролиза: электроосаждения дендритного осадка металла и образования пузырьков газообразного водорода. В соответствии с закономерностями формирования рыхлых осадков металлов при повышении плотности тока увеличивается скорость роста дендритов, происходит уменьшение диаметров их ветвей и увеличение их количества на единице поверхности [127]. Одновременно с электрокристаллизацией металла происходит процесс формирования пузырьков газа на поверхности катода, соответственно эти два процесса будут конкурировать между собой. Существенное влияние плотность тока оказывает на процесс выделения водорода. Зарождение пузырьков на поверхности происходит случайным образом, а их количество на единице поверхности пропорционально катодной плотности тока и вероятности их образования, которая связана с величиной катодного потенциала и концентрацией ионов водорода в электролите [6].

Плотности тока, используемые для получения пористой структуры пен, будут различаться в зависимости от осаждаемого металла и состава раствора. Анализ литературных источников [4, 75, 78-79, 83, 85-86] позволил сделать вывод, что плотность тока получения медных пен находится в диапазоне от 2 до 3 А/см<sup>2</sup>, при этом время осаждения обычно составляет от 5 до 30 с. В некоторых работах осаждение медных пен проводили при плотностях тока меньше или близких к 1 А/см<sup>2</sup>, однако время электролиза в этом случае значительно увеличивалось, вплоть до 8 мин [60]. Для никелевых пен диапазон используемых плотностей тока значительно шире: от 0,3 до 3 А/см<sup>2</sup> [3, 7, 61, 87-88, 90-94, 96-99, 101-102]. Однако, в работе [96] установлено, что максимальная электрохимически активная

поверхность, определенная методом импедансной спектроскопии, наблюдается для осадков никеля, полученных при плотностях тока около  $1 \text{ А/см}^2$ . При дальнейшем увеличении плотности тока происходит снижение поверхности никелевых пен, доступной для электродного процесса.

В целом увеличение плотности тока в пределах рабочего диапазона приводит к осаждению пен с большим количеством макропор небольшого диаметра [3, 60, 79, 83, 85, 96, 102, 106, 113]. Подобную закономерность объясняют повышением выхода по току водорода с ростом плотности тока. В работе [96] показано, что при получении пен никеля выход по току водорода изменяется с 30% при плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$  до 50% при плотности тока  $2 \text{ А/см}^2$ . Это приводит к увеличению количества выделяющегося водорода и, соответственно, скорости перемешивания раствора электролита. Также возрастает вероятность зарождения пузырьков водорода, и в результате их количество на единицу поверхности увеличивается. За счет этого происходит изменение динамической матрицы. При высоких плотностях тока уменьшается время нахождения пузырька газа на поверхности катода, что препятствует значительному увеличению его размера. В итоге происходит формирование пен, обладающих большим количеством макропор малого диаметра.

При плотностях тока меньше указанных выше диапазонов образование структуры пен не наблюдается вследствие недостаточного количества выделяющегося водорода на катоде [3, 79, 83, 102]. В этом случае образование динамической матрицы не происходит, и будет осаждаться преимущественно компактный или рыхлый осадок.

Высокие плотности тока, превышающие верхнюю границу рабочих диапазонов, также негативно сказываются на осаждении пен. С ростом плотности тока реакция восстановления водорода становится доминирующей, время нахождения пузырька на поверхности электрода уменьшается и наблюдается интенсивное выделения газа с поверхности катода. Происходит нарушение формирования стабильной матрицы из пузырьков водорода [102]. При этом осаждение металла осложняется, так как в подобных условиях металл не успевает заполнить свободное пространство, а также становится возможным механический

отрыв части осадка вследствие интенсивного газовыделения [106]. В результате происходит формирование осадка, характеризующегося высокой степенью неоднородности и шероховатости, и структуры свойственной пенам не наблюдается.

В целом исследования влияния плотности тока на процесс осаждения пен сфокусированы на определении количества и размера макропор. В нескольких работах [3, 96, 102] представлены данные изменения реальной площади поверхности пен при повышении плотности тока. Однако в литературе отсутствуют количественные закономерности, описывающие формирование пористой структуры и связь между структурными и электрокаталитическими свойствами пен.

#### *1.4.3 Влияние времени осаждения*

В большинстве работ [4, 7, 59, 64, 68, 75, 79, 82-83, 87, 90-93, 95, 97, 101-102, 105, 107-110, 112, 114, 118, 126] время электроосаждения пен варьируют в пределах 5 – 180 секунд. При этом авторы исследуют влияние времени осаждения на морфологию осадков, а именно количество макропор и их средний размер. Установлено [79, 87, 101-102, 105-106], что при увеличении времени осаждения происходит рост диаметра пор и уменьшение их количества на единице поверхности. В процессе электроосаждения пен выделение водорода происходит как на поверхности подложки, так и на поверхности растущего осадка. Пузырек газа, двигаясь в направлении от подложки к внешней поверхности осадка, может объединяться с более мелкими пузырьками водорода, которые образуются на растущих дендритах металла. Соответственно с увеличением времени осаждения (и толщины осадка) слияние нескольких пузырьков газа в один будет происходить чаще [87, 101-102], и в результате осадок будет характеризоваться наличием крупных макропор.

Поскольку пористость электролитических пен обусловлена наличием динамической матрицы из пузырьков выделяющегося с поверхности катода

водорода, то существует некоторое минимальное время, необходимое для формирования устойчивого потока пузырьков газа [79] и, как следствие, пор на поверхности осадка. Минимальное время, необходимое для получения пористых металлических пен, будет зависеть от величины задаваемой плотности тока и состава раствора. С ростом плотности тока это время будет уменьшаться. В работе [79] установлено, что для медных пен при плотности тока  $2 \text{ А/см}^2$  минимальное время образования пор составляет 20 с. При электроосаждении никелевой пены в режиме постоянного потенциала отдельные кратерообразные поры [71] появляются через 60 с, а стабильная структура пены в этих условиях образуется только после 5 мин осаждения.

По данным авторов [87] при увеличении времени осаждения снижается пористость осадка, поскольку происходит укрупнение дендритов формирующих стенки пор, что приводит к уменьшению пространства между отдельными ветвями дендритов, а также возможно зарастание пор со временем. Однако, по данным итальянских исследователей Marozzi и Chialvo [3], которые осаждали никелевые пены в течение часа, а затем оценивали их макропористость по фотографиям поперечного сечения электрода с осадком, зарастания пор не наблюдалось, и осадок сохранял достаточно высокую пористость. Кроме того, за время электролиза не происходило отслаивания пористого осадка, поэтому авторы пришли к выводу, что никелевые пены можно осаждавать в течение часа.

Поскольку в большинстве работ время электроосаждения невелико, то описанные в литературе результаты в основном касаются исследования морфологии и свойств пен небольшой толщины. В литературе не представлены данные о динамике формирования электролитических пен и изменении их морфологии и структурных свойств по толщине осадка. Поскольку величина электрохимически активной поверхности является одним из критериев электрокаталитических свойств электродных материалов, представляет интерес исследовать влияние толщины пен на их каталитические свойства.

#### *1.4.4 Влияние условий электролиза*

Основная часть исследований, связанных с получением металлических пен, посвящена влиянию состава электролита, плотности тока и времени осаждения на структурные свойства пен. Существуют отдельные работы по изучению влияния импульсных режимов электролиза [5, 84, 126, 129-131], ультразвука [63] и температуры [83] на морфологию электролитических пен.

Температура оказывает влияние как на восстановление ионов металла, так и на процесс выделения водорода. С повышением температуры раствора увеличивается скорость катодных процессов. Происходит интенсификация процесса выделения водорода, образуется большее количество пузырьков газа, но также увеличивается вероятность и скорость их коалесценции [83]. Это приводит к формированию структуры, обладающей более крупными макропорами. Одновременно с повышением интенсивности выделения водорода с ростом температуры увеличивается скорость процесса электроосаждения металла. В целом увеличение температуры электролиза выше 40 °С оказывает негативное влияние на формирование электролитических пен, так как происходит увеличение диаметров пор и уменьшение однородности дендритов металла, которые образуют стенки пор [83].

В работе [63] исследовано влияние ультразвука на процесс электроосаждения и морфологические свойства никелевых пен. Действие ультразвука основано на возникновении и развитии кавитаций в растворе электролита. Применение ультразвука способствует интенсивному перемешиванию раствора, что оказывает благоприятный эффект на отрыв пузырьков газа с поверхности электрода. В результате коалесценция пузырьков оказывается затрудненной, и они быстрее покидают поверхность катода. За счет эффектов, возникающих при применении ультразвука, происходит увеличение скорости зародышеобразования никеля, что приводит к изменению морфологии дендритных частиц металла.

В работе [63] установлено, что использование ультразвука средней мощности приводит к уменьшению размеров макропор более чем в два раза, при этом

наблюдалось увеличение их количества с  $230 \text{ мм}^{-2}$  до  $1500 \text{ мм}^{-2}$ . Это происходит за счет увеличения скорости отрыва пузырьков водорода с поверхности катода, а уменьшение размеров объясняется уменьшением диаметра пузырьков водорода в момент их отрыва с поверхности катода.

При увеличении мощности ультразвука образование структуры пен не происходило. Осадок становился более однородным, макропоры отсутствовали. Авторы [63] сделали вывод, что при интенсивном воздействии ультразвука время нахождения пузырька на поверхности недостаточно для образования стабильной динамической матрицы. Кроме того, вследствие интенсивного перемешивания диффузионные ограничения для разряда ионов металла снижаются, что приводит к изменению морфологии дендритных частиц с формы, похожей на «цветную капусту», на частицы более простой формы.

Использование импульсного электролиза позволяет влиять на морфологию и структуру электролитических осадков. Все разнообразие импульсных режимов можно разделить на две группы: потенциостатические и гальваностатические [128-134]. При проведении электролиза в режимах импульсного тока развитие поверхности рыхлого осадка приводит к снижению истинной плотности тока и диффузионных ограничений в каждом следующем цикле, в результате чего диаметр ветвей дендритов и плотность осадка меняются по толщине [129-131]. Применение импульсных потенциостатических режимов позволяет получать более однородные по структуре рыхлые осадки по сравнению с электролизом в условиях постоянного тока [129-131, 135], однако наличие анодных токов во время пауз приводит к тому, что плотность рыхлых осадков, полученных в режимах импульсного потенциала, больше, чем при постоянном потенциале. Необходимо отметить, что с точки зрения практической применимости, гальваностатические импульсные режимы представляют больший интерес, поскольку их возможно реализовать при использовании любых выпрямителей, оснащенных устройством для автоматического включения и выключения тока [128].

В литературе по получению пен имеются данные об использовании потенциостатических импульсных [136] и гальваностатических импульсных

режимов [5, 137-138], а также импульсных реверсивных режимов задания тока и потенциала [5, 84, 126]. Установлено [136-137], что существует минимальное время импульса тока или потенциала, необходимое для формирования структуры, характерной для электролитических пен. Это время будет зависеть от величины задаваемого тока или потенциала. При этом время импульса не влияет на размеры пузырьков водорода, но оказывает небольшое влияние на их количество. При увеличении длительности импульса наблюдается уменьшение количества пор. Это связано с тем, что при коротких импульсах расположенные рядом пузырьки водорода не успевают коалесцировать, а при увеличении времени импульса вероятность этого процесса возрастает. Есть данные [137], что при использовании импульсных режимов увеличивается механическая прочность пористых осадков.

В литературе сведений по влиянию импульсных режимов (продолжительность импульсов и пауз, значений тока или потенциала в импульсе и т.д.) на морфологию и свойства электролитических пен очень мало, и они связаны в основном с качественным анализом морфологических особенностей дендритных частиц и наличия макропор. При этом во многих работах отмечается, что использование импульсных режимов при получении гальванических покрытий [128, 132-133, 135], осадков с развитой поверхностью [128] и рыхлых металлов [129-131] позволяет варьировать их морфологию, структуру и свойства. В связи с этим изменение параметров импульсных режимов может оказать влияние на электрокаталитические свойства никелевых пен.

## 1.5 Заключение по обзору литературы

На основании анализа литературных источников можно сделать вывод, что перспективным электродным материалом для получения водорода водно-щелочным электролизом являются пористые осадки с развитой поверхностью, в особенности пены никеля. С точки зрения возможности регулирования структурных и, следовательно, электрокаталитических свойств, особое значение

имеют электролитические пены, которые получают электролизом при высоких токах. Основное преимущество метода электроосаждения на динамическую матрицу из пузырьков водорода заключается в возможности менять свойства электролитической пены за счет изменения параметров электролиза (величина тока, режим электролиза). Имеющиеся в литературе источники по данной тематике в основном направлены на изучение влияния условий электролиза на структурные свойства пен, таких как количество и размер макропор. Несмотря на наличие в литературе сведений о влиянии состава электролита, времени осаждения и плотности тока, отсутствует единство применяемых методик исследования. В связи с этим возникают противоречия в имеющихся данных, и не представляется возможным составить единую картину, описывающую динамику формирования пористой структуры металлических пен. В настоящее время отсутствуют количественные закономерности, описывающие процесс формирования системы макропор и дендритного осадка металла между ними в различных условиях электролиза, а также взаимосвязь между изменением структурных и каталитических свойств. Наличие таких зависимостей позволит прогнозировать условия электроосаждения пен для получения электродов, обладающих высокими электрокаталитическими свойствами по отношению к реакции выделения водорода.

В качестве возможных направлений повышения электрокаталитических свойств никелевых пен можно рассматривать электроосаждение их в нестационарных режимах электролиза или нанесение на поверхность пен соединений, снижающих перенапряжение водорода.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Объекты исследования

Объектом исследования являлся процесс формирования электролитических никелевых пен, а также их каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи.

Для электрохимического осаждения никелевых пен использовали хлоридный электролит, содержащий 0,2 моль/л  $\text{NiCl}_2$  и 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [3]. Величина pH используемого раствора составляла 3,2. При необходимости электролит корректировался раствором 1 моль/л  $\text{HCl}$ .

Раствор готовили с использованием реактивов марки «х.ч.» и дистиллированной воды. Навески для приготовления используемых в работе растворов взвешивали на аналитических весах LA 310S Sartorius с точностью до  $\pm 0,0001$  г.

### 2.2 Электроосаждение никелевых пен

В качестве подложки для осаждения никелевых пен использовали медную фольгу с нанесенным на нее слоем гальванического никеля. Перед началом работы медную фольгу обезжиривали электрохимически в течение 10 минут в растворе, содержащем 30 г/л  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и 30 г/л  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . После удаления жировых загрязнений, медную пластинку травили в течение 30 с в растворе 60%  $\text{HNO}_3$  при комнатной температуре. Гальваническое никелевое покрытие толщиной  $\approx 2$  мкм получали из электролита Уоттса, состав которого приведен в Таблице 1. Осаждение проводили в течение 5 минут при плотности тока  $0,015 \text{ А/см}^2$ .

Для изучения влияния материала подложки на морфологические и каталитические свойства никелевых пен осаждение проводили непосредственно на

медную фольгу. Подготовка медной фольги перед осаждением пен не отличалась от подготовки, описанной выше, для нанесения гальванического никеля.

Таблица 1 – Состав электролита никелирования

Компонент электролита	Концентрация, г/л
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	280
$\text{NaCl}$	50
$\text{H}_3\text{BO}_3$	35

В работе использовались два типа электродов: односторонние и двусторонние. Перед осаждением пен подготовленную медную пластинку с нанесенным на нее гальваническим покрытием никеля изолировали с помощью политетрафторэтиленовой ленты в случае с двусторонними электродами и поливинилхлоридного лака ХВ-784 для односторонних электродов. Площадь поверхности, на которую осаждали пену никеля, составляла  $1 \text{ см}^2$  и  $0,54 \text{ см}^2$ .

Электролиз проводили в стеклянной ячейке при комнатной температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Объем электролита был 150 мл. Для равномерного осаждения никелевой пены использовали никелевый круговой анод. Расстояние между рабочим и вспомогательным электродами поддерживали одинаковое во всех опытах и равное двум сантиметрам. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. Задание тока осуществляли при помощи электрохимической станции Autolab PGSTAT 302N. После осаждения образцы тщательно промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

### *2.2.1 Условия синтеза никелевых пен в гальваностатическом режиме*

Никелевые пены получали в гальваностатическом режиме при плотностях тока  $0,3, 0,6, 0,9$  и  $1,2 \text{ А/см}^2$ , рассчитанных на начальную геометрическую площадь электрода ( $1 \text{ см}^2$  или  $0,54 \text{ см}^2$ ). Данные образцы в работе обозначены как  $0.3\text{Ni}$ ,  $0.6\text{Ni}$ ,  $0.9\text{Ni}$ ,  $1.2\text{Ni}$  соответственно.

Время осаждения составляло 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 минут для пен, полученных при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ , 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 минут для  $0.6\text{Ni}$ , 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 минут – для образцов  $0.9\text{Ni}$  и  $1.2\text{Ni}$ . В каждой точке проводили три параллельных опыта.

### 2.2.2 Условия синтеза никелевых пен в импульсных режимах

Никелевые пены получали в импульсном режиме задания тока. Импульсный электролиз представлял собой последовательное задание импульса тока и паузы. Величина тока импульса была равна  $0,3 \text{ A/cm}^2$  и  $1,2 \text{ A/cm}^2$  в расчёте на геометрическую площадь электрода. Длительность импульса тока меняли от 5 до 15 секунд, а длительность паузы от 3 до 10 секунд. Количество электричества во всех режимах при величине импульса тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$  оставалось постоянным и равным 180 Кл, а для импульса  $1,2 \text{ A/cm}^2$  количество электричества составляло 720 Кл. Для каждого исследованного режима было получено по 3 образца в одинаковых условиях для получения достоверных данных. Обозначения образцов и условия их получения представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Условия получения никелевых пен в импульсном режиме

Обозначение образца	$t_{\text{имп}}, \text{ c}$	$t_{\text{п}}, \text{ c}$
$\text{Ni}_{5/3}$	5	3
$\text{Ni}_{5/5}$	5	5
$\text{Ni}_{5/10}$	5	10
$\text{Ni}_{10/3}$	10	3
$\text{Ni}_{10/5}$	10	5
$\text{Ni}_{10/10}$	10	10
$\text{Ni}_{15/3}$	15	3
$\text{Ni}_{15/5}$	15	5
$\text{Ni}_{15/10}$	15	10

Для образцов, полученных при  $0,3 \text{ А/см}^2$  и  $1,2 \text{ А/см}^2$ , перед обозначением, представленным в Таблице 2, добавляли 0.3 или 1.2, что соответствует задаваемой плотности тока, например,  $0.3\text{Ni}_{5/3}$  и  $1.2\text{Ni}_{5/3}$ .

Для импульсного режима  $\text{Ni}_{10/3}$  дополнительно были получены образцы соответствующие различному количеству электричества: 18, 36, 54, 72, 90, 180, 270, 360, 450, 540 Кл.

### 2.3 Определение выхода по току

Водород, выделяющийся на катоде параллельно с осаждением никеля, играет важную роль в формировании структуры пены. Поскольку поведение пузырьков газа определяет количество макропор и их размеры, важной характеристикой при получении металлических пен является количество водорода, выделяющегося на поверхности катода. Выход по току определяли гравиметрическим и волюметрическим методами. В ходе гравиметрического метода рабочий электрод взвешивали на аналитических весах LA 310S Sartorius с точностью до  $\pm 0,0001 \text{ г}$  до и после осаждения пены. После получения осадка электрод промывали в дистиллированной воде сушили на воздухе до полного удаления влаги, затем взвешивали. По полученной массе осадка ( $\Delta m$ ) в соответствии с законом Фарадея рассчитывали выход по току никеля  $V_{\text{ТNi}}(t)$  за время получения осадка ( $t$ ):

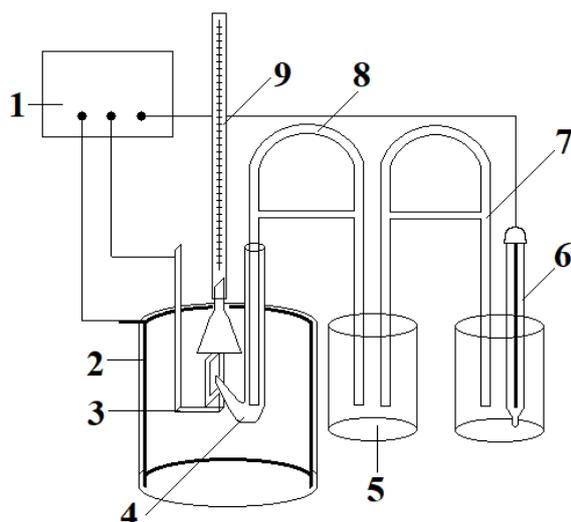
$$V_{\text{ТNi}}(t) = \frac{\Delta m(t)}{a_{\text{Ni}} I \cdot t} \quad (19)$$

где  $a_{\text{Ni}} = \frac{A_{\text{Ni}}}{zF}$  – электрохимический эквивалент никеля,  $I$  – ток, А,  $t$  – время осаждения, с,  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Выход по току водорода рассчитывали с учетом выхода по току никеля:

$$V_{\text{ТH}_2}(t) = 1 - V_{\text{ТNi}}(t) \quad (20)$$

При определении выхода по току водорода волюметрическим методом использовали установку (Рис. 2), позволяющую собирать водород, выделяющийся во время электролиза.



1 – Потенциостат Autolab PGSTAT 302N; 2 – круговой никелевый анод; 3 – рабочий электрод; 4 – капилляр Луггина; 5 – промежуточный стакан, заполненный раствором электролита; 6 – хлоридсеребряный электрод сравнения; 7 – электролитический ключ, заполненный раствором KCl; 8 – электролитический ключ, заполненный раствором электролита; 9 – бюретка, заполненная раствором электролита

Рисунок 2 – Схема установки для получения никелевых пен и сбора выделяющегося водорода

Собранный с помощью бюретки объем водорода приводили к нормальным условиям ( $V_{H_2, н.у.}$ ):

$$V_{H_2, н.у.} = \frac{V_{H_2} \cdot T_0 \cdot (P - p \cdot \varphi - \rho_{эл} / \rho_{Hg})}{T \cdot P_0} \quad (21)$$

где  $V_{H_2}$  – объем выделившегося водорода, мл;  $T_0$  – нормальная температура, К;  $P$  – атмосферное давление, кПа;  $p$  – давление насыщенных паров воды, кПа;  $\varphi$  – влажность воздуха;  $\rho_{эл}$  – плотность электролита, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{Hg}$  – плотность ртути, г/см<sup>3</sup>;  $T$  – температура газа в исследуемых условиях, К;  $P_0$  – нормальное давление, кПа.

Затем рассчитывали выход по току водорода:

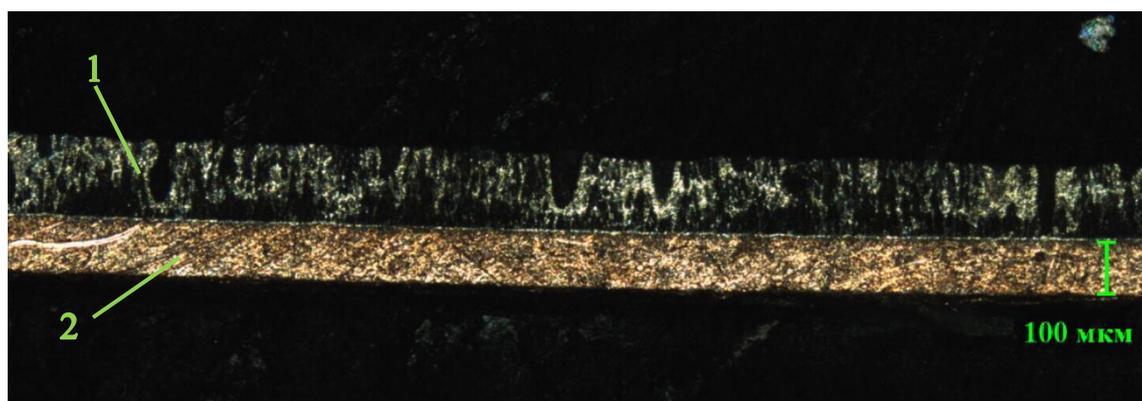
$$W_{H_2}(t) = 2V_{H_2}(t)F / (\vartheta It) \quad (22)$$

где  $\vartheta$  – молярный объем газа при стандартных условиях, л/моль.

## 2.4 Методы исследования морфологии электролитических пен

### 2.4.1 Изготовление шлифов

Высоту полученных пен ( $h$ ) определяли по шлифам поперечного сечения электродов с осадком. Для изготовления шлифов электрод с осадком помещали в специальную заготовку. Далее его заливали эпоксидной смолой ЭД-20, смешанной с растворителем триэтилентетрамина, и оставляли до полного отверждения. Полученный шлиф полировали с помощью полировального станка Struers Laborol-5, применяя наждачную бумагу с последовательно уменьшающимся размером зерна, и затем травили в растворе 35%-ной ортофосфорной кислоты [139]. Пример одного из полученных шлифов представлен на Рис. 3.



1 – осадок никелевой пены, 2 – медная подложка,

Рисунок 3 – Шлиф поперечного сечения электрода с никелевой пеной, полученной при  $i=0,3 \text{ A/cm}^2$  в течение 25 мин

### 2.4.2 Оптическая микроскопия

Одной из основных характеристик электролитических пен является наличие макропор. В связи этим необходимо проследить изменение их количества и размеров в зависимости от условий синтеза осадков. Исследование морфологии полученных никелевых пен проводили при помощи металлографического

микроскопа Olympus Vx-51 (Olympus, Япония) при увеличениях в 50 – 200 раз. Микрофотографии внешней поверхности осадков позволили определить количество и размеры макропор. Для определения количества пор на единице поверхности на фотографиях (при увеличении  $\times 100$ ) выделяли участок размером  $1 \times 1$  мм и считали количество макропор на нем (Рис. 4а).

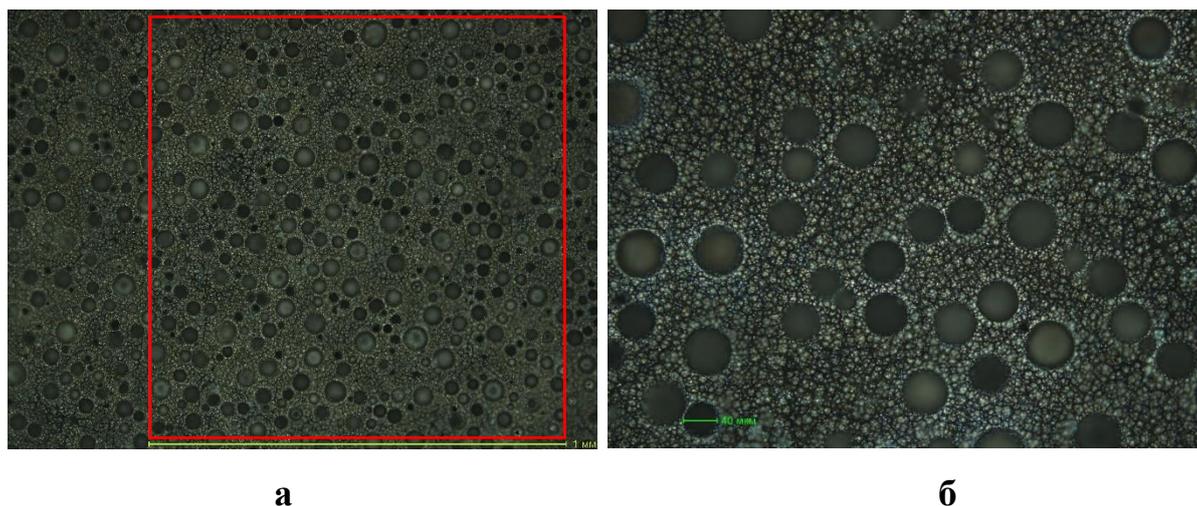


Рисунок 4 – Определение количества пор (а) и измерение их размеров (б)

Размеры макропор определяли по фото при увеличении в 200 раз (Рис. 4б) при помощи программного обеспечения ImageJ. Все измерения проводили вручную, поскольку полученные осадки характеризовались наличием макро- и микропористости, что затрудняло автоматические измерения.

Подсчет количества пор и измерение их размеров проводили не менее чем на девяти участках на каждом электроде.

### 2.4.3 Электронная сканирующая микроскопия

Анализ морфологии внешней поверхности электролитических никелевых пен, изучение срезов полученных осадков, элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 4 (TESCAN, Чехия). По результатам энергодисперсионного анализа было установлено, что пены состоят из

никеля по всей высоте (Рис. 5). Присутствие небольшого количества кислорода связано с окислением поверхности никеля на воздухе.

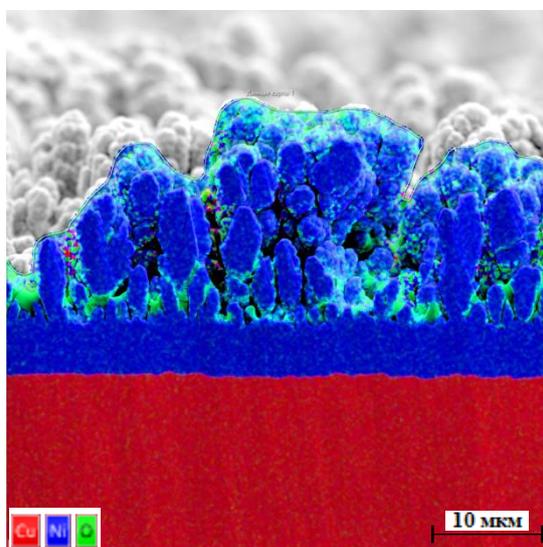


Рисунок 5 – Карта распределения элементов на срезе полученной электролитической пены: красный цвет – медь, синий – никель, зеленый – кислород.

## 2.5 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили при помощи дифрактометра Bruker AXS Advance D8 x-ray с  $\text{Cu K}\alpha$  излучением. Чтобы установить основные характеристики электролитических никелевых пен, были получены образцы различной толщины в исследуемых режимах. Для анализа никелевые пены не счищали с подложки, поэтому на Рис. 6 наблюдаются пики меди для пен небольшой толщины (20 – 40 мкм), которые исчезают при увеличении толщины никелевых осадков. Спектры никелевых пен разной толщины (20 – 250 мкм) имеют шесть пиков (Рис. 6). Данные пики соответствуют кристаллографическим плоскостям (111), (200), (220), (311), (222) и (400). Среднее значение постоянной решетки для никелевых пен равно 3,5225 Å. Также по результатам анализа была рассчитана напряженность покрытия: она меняется от 0,941 для пен толщиной 20

мкм до 0,704 для пен толщиной 250 мкм. РСА анализ подтвердил, что полученные пены состоят из чистого никеля.

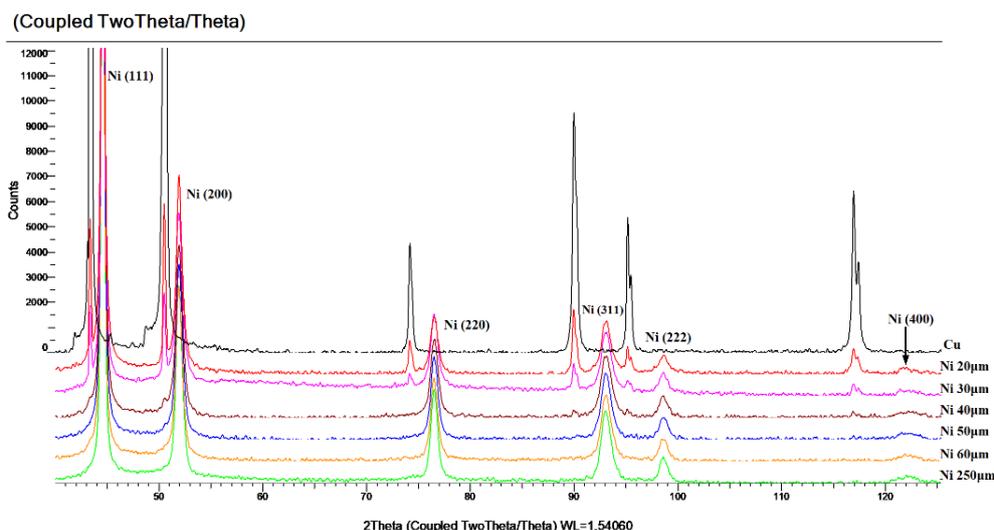


Рисунок 6 – Дифрактограмма медной фольги и электролитических никелевых пен различной толщины

## 2.6 Электрохимические исследования электрокаталитических свойств

Электрохимические исследования электрокаталитических свойств пористых никелевых электродов проводили в растворе 1 моль/л NaOH, при комнатной температуре 25 °С в стандартной электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Рабочим электродом являлась полученная электролитическая пена. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, противозлектродом служил графитовый стержень. Соединение электрода сравнения с ячейкой осуществляли при помощи капилляра Луггина, конец которого располагали на минимальном расстоянии от поверхности рабочего электрода. Все потенциалы в данной работе приведены в пересчете на шкалу нормального водородного электрода. Электрохимические исследования осуществляли с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 302N. Съём поляризационных кривых проводили с учетом компенсации величины омического

скачка потенциала в измерительной цепи. Для каждого электрода снимали не менее трех кривых во всех электрохимических исследованиях до получения воспроизводимых результатов.

### 2.6.1 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Метод импедансной спектроскопии позволяет оценить электрохимически активную поверхность пористого электрода. Импеданс измеряли в диапазоне частот от 1 до 100000 Гц при стационарном потенциале. Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения ZView2. Для описания данных импеданса, полученных с гладкого никелевого электрода, была использована схема, представленная на Рис. 7а. Для моделирования импеданса пористых электродов, в частности электролитических пен, в литературных источниках [7, 48, 61, 102] используют эквивалентную схему Рэндлса (Рис. 7б).

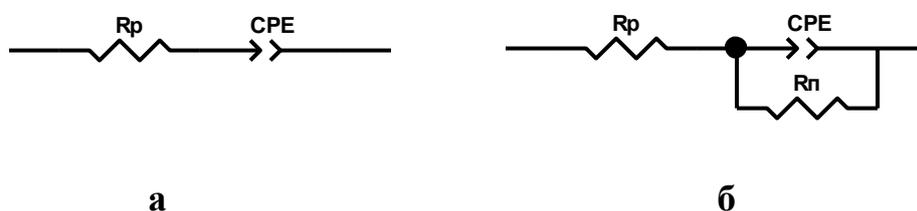


Рисунок 7 – Эквивалентные схемы для описания годографов, полученных на гладком (а) и пористых (б) никелевых электродах;  $R_p$  – сопротивление раствора электролита, CPE – элемент постоянной фазы,  $R_n$  – сопротивление переноса заряда

Элемент постоянной фазы, который входит в использованные схемы, применяют для описания емкости двойного слоя, и его импеданс представляет отношение [140]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{p \cdot T}} \quad (23)$$

где  $T$  – коэффициентом пропорциональности,  $\Phi \cdot c^{(p-1)} \text{ см}^{-2}$ ,  $p$  – экспоненциальный показатель, определяющий степень отклонения данных от идеального полукруга,  $\omega$  – угловая частота, рад/с,  $j$  – мнимая единица.

$$Z_{CPE}(\omega) = T^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-p} \quad (24)$$

В условиях бестокового потенциала коэффициент  $T$  моделирует емкость.

По найденным параметрам эквивалентной схемы рассчитывали емкость двойного электрического слоя ( $C_{ДС}^{гл}$ ) гладкого электрода в соответствии с уравнением:

$$C_{ДС}^{гл} = T^{1/p} / R_p^{1-1/p} \quad (25)$$

где  $T$ ,  $p$  – параметры эквивалентной схемы, найденные при помощи программы ZView2, относящиеся к емкости,  $R_p$  – сопротивление раствора электролита.

Емкость пористых никелевых электродов ( $C_{ДС}$ ) рассчитывали по формуле, представленной ниже:

$$C_{ДС} = T^{1/p} / \left(1/R_p + 1/R_{\pi}\right)^{1/p-1} \quad (26)$$

здесь  $R_p$  – сопротивление раствора электролита,  $R_{\pi}$  – сопротивление переноса заряда.

Далее при найденном значении ( $C_{ДС}^{гл}$ ) и известной площади поверхности гладкого электрода ( $S_{гл}$ ) рассчитывали удельную емкость:

$$C_{ДС}^{уд} = C_{ДС}^{гл} / S_{гл} \quad (27)$$

Далее площадь пористого электрода ( $S_{\pi}$ ) находили при известной величине емкости двойного слоя ( $C_{ДС}$ ):

$$S_{\pi} = C_{ДС} / C_{ДС}^{уд} \quad (28)$$

### 2.6.2 Циклическая вольтамперометрия

Метод циклической вольтамперометрии использовали для нахождения площади поверхности пористых никелевых электродов. Определение площади поверхности основано на измерении емкости двойного слоя.

Для определения емкости двойного слоя ( $C_{дс}$ ) методом циклической вольтамперометрии выбирали область потенциалов, в которой отсутствует ток, связанный с процессами переноса заряда (область идеальной поляризации). В этом случае ток на полученной кривой ( $I$ ) будет иметь емкостную природу и будет пропорционален скорости развертки потенциала ( $\vartheta$ ) [141]:

$$I = C_{дс} \cdot \vartheta \quad (29)$$

В соответствии с ур. 29 емкость ( $C_{дс}$ ) находили как тангенс угла наклона прямой в координатах  $I - \vartheta$ . Расчет площади поверхности пористых электродов был выполнен аналогично расчетам по методу импеданской спектроскопии (ур. 27 и 28).

### 2.6.3 Линейная вольтамперометрия

Для исследования электрокаталитических свойств полученных электродов по отношению к реакции выделения водорода (РВВ) использовали метод линейной вольтамперометрии. Линейная скорость изменения потенциала во всех опытах была равна 3 мВ/с. Малая скорость изменения потенциала позволила обеспечить квазистационарные условия съема кривой. Кривые снимали от стационарного потенциала до потенциалов, соответствующих габаритной плотности тока 0,4 А/см<sup>2</sup> на исследуемых электродах. Сравнение электрокаталитических свойств никелевых пен проводили относительно гладкого никелевого электрода, который представлял собой медную фольгу с нанесенным на нее никелевым покрытием (условия нанесения никелевого покрытия представлены в разделе 2.2). В качестве критериев электрокаталитических свойств были выбраны величина перенапряжения водорода при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup>, параметры уравнения

Тафеля, величина деполяризации при плотности тока выделения водорода  $0,3 \text{ Асм}^2$ , критерий, представляющий собой отношение деполяризации к перенапряжению, величина удельной площади поверхности электролитических пен и стабильность электродов.

#### 2.6.4 Гальваностатические исследования стабильности

Гальваностатические исследования проводили для электродов, обладающих наилучшими каталитическими свойствами по результатам линейной вольтамперометрии, с целью исследования их стабильности. Хронопотенциограммы фиксировали изменение потенциалов полученных электродов в течение 10 часов при постоянной плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$ , рассчитанной на геометрическую поверхность полученных образцов. Данная плотность тока была выбрана, поскольку она соответствует диапазону рабочих плотностей тока промышленных водно-щелочных электролизеров [12].

### 2.7 Статистическая обработка результатов измерений

Для статистической оценки измеренных значений таких параметров никелевых пен, как толщина осадка, количество макропор на единице поверхности, средний диаметр пор и величина деполяризации были рассчитаны их средние величины ( $\bar{x}$ ):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (30)$$

где  $i$  – номер измерения величины параметра  $x$ ,  $n$  – количество измерений.

Далее находили выборочную дисперсию ( $D$ ):

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (31)$$

и исправленное выборочное среднеквадратическое отклонение ( $s$ ):

$$s = \sqrt{\frac{n \cdot D}{n-1}} \quad (32)$$

Доверительный интервал с заданной надежностью 0,95 рассчитывали, как [142]:

$$x = \bar{x} \pm t_{0,95,n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (33)$$

где  $t_{0,95,n-1}$  – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95 и числа степеней свободы  $n-1$  [142].

В Таблице 3 представлены экспериментальные данные по количеству пор на 1 мм<sup>2</sup> для образцов 0.3Ni и 1.2Ni, полученных в течение 25 и 3 минут соответственно и пример расчета доверительного интервала.

Таблица 3. Экспериментальные данные и доверительный интервал для пен 0.3Ni и 1.2Ni, осажденных в течение 25 и 3 минут

№ измерения	N, мм <sup>2</sup>	
	0.3Ni	1.2Ni
1	93	1467
2	89	1482
3	90	1713
4	104	1442
5	111	1435
6	101	1668
7	91	1508
8	99	1727
9	99	1504
$\bar{x}$	97	1550
D	48	12456
s	7	118
$t_{0,95;8}$	2,306	
x	97±6	1550±91

Поскольку величина  $\bar{x}$  и доверительного интервала для разных типов пен различались на порядок, то была рассчитана величина отклонения от среднего в процентах. Для обоих образцов, представленных в Таблице 3, она составила 6 %.

Для остальных параметров (высота осадка, средний диаметр пор и деполяризация), измеренных для различных электродов, отклонение от среднего составило не более 4 %.

### **ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЕН НИКЕЛЯ И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Особенности структуры электролитических пен обусловлены условиями их синтеза. Для получения пористых пен методом ДНВТ используют плотности тока, значительно превышающие предельные диффузионные плотности тока осаждения металла в исследуемом растворе. В таких условиях на поверхности катода протекают два параллельных процесса: восстановление ионов металла в форме дендритов и выделение газообразного водорода. Совокупность данных процессов обеспечивает формирование осадков, обладающих пористой структурой и высокоразвитой поверхностью вне зависимости от условий электролиза. Условия электролиза (плотность тока, время осаждения, режим электролиза) оказывают влияние на такие параметры, как скорость роста осадков, морфология дендритных частиц, образующих стенки пор, интенсивность выделения водорода, размер и количество пузырьков газа. Данные параметры в свою очередь определяют пористую структуру получаемых пен, а именно количество и размер макропор, наличие и доля микропор. Эти особенности пористой структуры электролитических пен оказывают влияние на их электрокаталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в щелочи. В связи с этим важно исследовать основные закономерности формирования никелевых пен и изменение их структуры в зависимости от различных параметров электролиза.

#### **3.1 Исследование закономерностей электроосаждения пористых осадков никеля и изменения их структуры во времени и по толщине осадка**

В условиях задания постоянного тока скорость каждого из электрохимических процессов – осаждения металла и выделения водорода – изменяется во времени вследствие того, что на электроде образуется пористый

дендритный осадок, то есть увеличивается его поверхность. Интенсивное выделение водорода приводит к экранированию части поверхности пузырьками газа, и за счет этого меняется доля поверхности, принимающей участие в электрохимическом процессе. Все это приводит к изменению пористой структуры осадков никеля в процессе электроосаждения а, следовательно, и по толщине слоя пены. В связи с этим исследование временных закономерностей изменения структурных параметров пен и их каталитических свойств имеет большое значение для выбора толщины пен, обладающих высокой пористостью и, следовательно, удельной поверхностью.

### *3.1.1 Экспериментальные данные и количественные закономерности процесса формирования пористой структуры осадка никеля во времени*

Для исследования временных закономерностей формирования структуры пористых никелевых пен была выбрана плотность тока осаждения  $0,3 \text{ А/см}^2$ , рассчитанная на начальную геометрическую поверхность электрода.

Изменение толщины пористого слоя никеля во время осаждения представлено на Рис. 7. Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость толщины осадков от времени может быть описана с помощью эмпирического уравнения, которое ранее было предложено для описания процессов осаждения рыхлых осадков металлов [143]:

$$h(t) = h_0 \left( 1 - \exp(-t/\tau) \right) \quad (34)$$

Здесь  $h_0$  и  $\tau$  – эмпирические параметры, которые находили путем минимизации суммы квадратов отклонений экспериментально измеренных значений толщины от рассчитанных по ур. (34):

$$\Phi = \sum_i (h_i - \hat{h}_i)^2 \rightarrow \min \quad (35)$$

где  $h_i$  – экспериментальные значения толщины осадков, найденные по фотоизображениям шлифов поперечного сечения электродов с пенами, полученными при времени осаждения  $t_i$ ,  $\hat{h}_i$  – значения толщины осадков,

рассчитанные по ур. (34). Расчеты проводили при помощи стандартных процедур, доступных в Microsoft Office Excel. Значения коэффициентов  $h_0$  и  $\tau$  равны 0,1148 см и 186,3 мин.

Данные, представленные на Рис. 7а, свидетельствуют о хорошей аппроксимации экспериментальной кривой  $h(t)$  с помощью эмпирического ур. (34).

В результате дифференцирования ур. (34) получили уравнение для скорости роста пористого осадка никеля:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{h_0}{\tau} \exp(-t/\tau) \quad (36)$$

Анализ ур. (36) показал, что отношение эмпирических коэффициентов представляет собой скорость роста пористых осадков сразу после включения тока, то есть при  $t \rightarrow 0$ :  $\left. \frac{dh}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = \frac{h_0}{\tau}$ . Действительно, скорость роста никелевой пены, рассчитанная на основе экспериментальных данных, составляет  $\left. \frac{dh}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = 6,5 \cdot 10^{-4}$  см/мин, а соотношение коэффициентов  $h_0/\tau$  равно  $6,2 \cdot 10^{-4}$  см/мин.

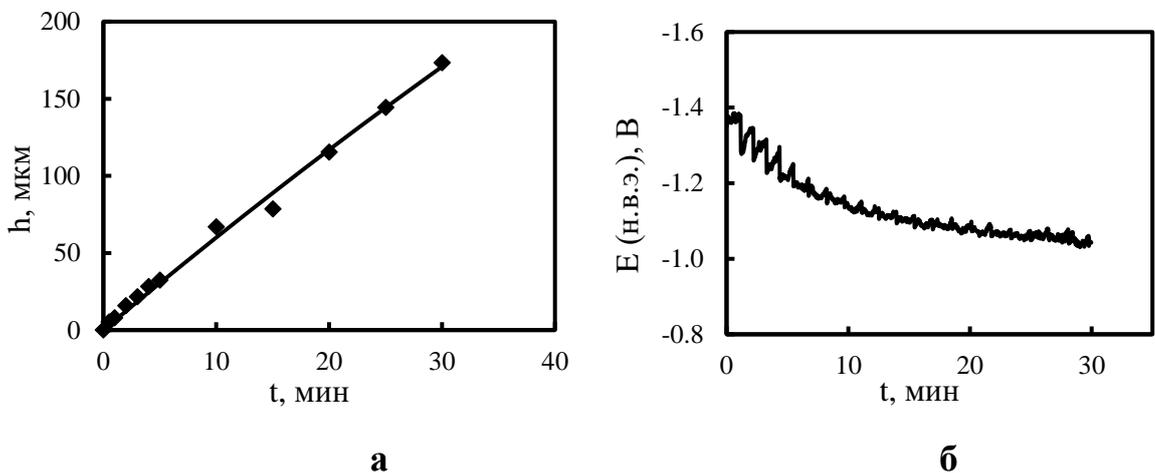


Рисунок 7 – Изменение высоты осадка никелевой пены (а) и изменение потенциала (б) рабочего электрода во время электролиза. На рисунке а: маркеры – экспериментальные данные, линия – аппроксимация по ур. (34)

По кривой, представленной на Рис. 7б, видно, что в процессе осаждения пены потенциал монотонно смещается в область более положительных значений, что

связано с увеличением поверхности осадка. Постепенное изменение потенциала свидетельствует также о том, что в целом пористая структура не претерпевает существенных изменений. Колебания потенциала на кривых связаны с изменением активной площади поверхности электрода вследствие образования и отрыва пузырьков газа. После отрыва пузырьков, электрохимически активная поверхность увеличивается и потенциал смещается в положительную область, и наоборот, потенциал становится более отрицательным, когда пузырьки блокируют часть поверхности.

Никелевые пены, полученные методом ДНВТ, представляют собой пористые осадки. Типичный вид пен представлен на Рис. 8.

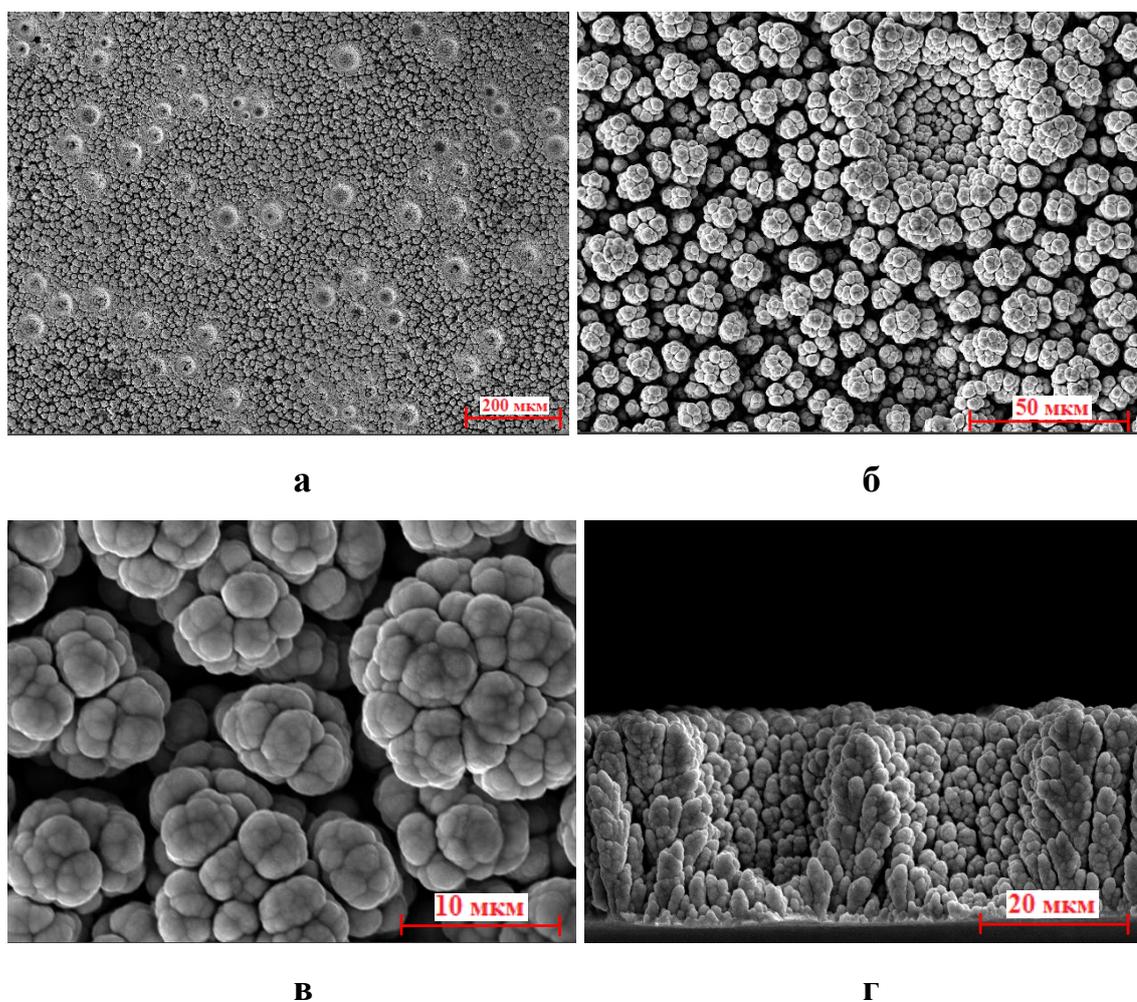


Рисунок 8 – Микрофотографии поверхности (а, б, в) и поперечного среза (г) электролитических никелевых пен, полученных при плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$ ,  $t = 5 \text{ мин}$

На внешней стороне осадка наблюдаются крупные круглые поры (макропоры) (Рис. 8а, б), которые представляют собой каналы, уходящие в глубину осадка практически до основания (Рис. 8д). Стенки поры состоят из большого количества плотно расположенных вершин дендритов. Также на SEM изображениях (Рис. 8б, в) хорошо видно, что в пространстве между круглыми порами растет дендритный осадок. Пространство между отдельными дендритами и их ветвями можно назвать микропористостью [144].

Полученные никелевые пены обладали хорошей адгезией к подложке, причем с увеличением толщины осадка прочность его сцепления с подложкой не уменьшалась. При изгибе образцов отслаивания никелевого осадка не происходило. Хорошие адгезионные свойства полученных пен могут быть обусловлены морфологией дендритов никеля, представляющих собой древовидные частицы, состоящие из плотно расположенных ветвей большого диаметра (Рис. 8г).

Фотоизображения внешней поверхности осадка, полученные с помощью оптического микроскопа, позволили определить диаметры макропор, их количество на единице поверхности и распределение пор по размерам, а также рассчитать долю поверхности, занятую макропорами. По полученным данным (Рис. 9), видно, что по мере роста осадка средний диаметр пор постепенно изменяется с 18 мкм до 50 мкм.

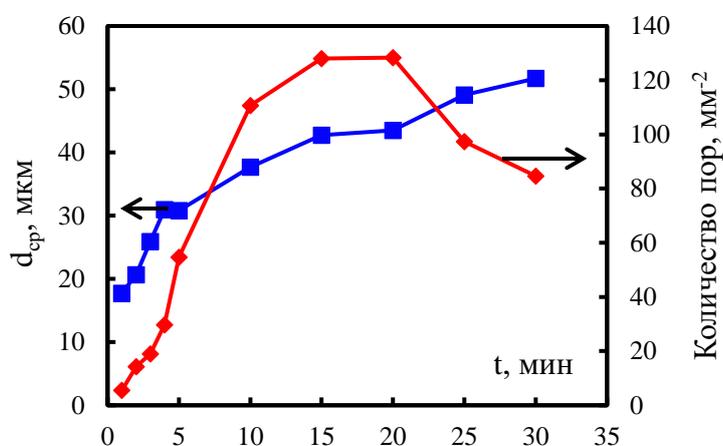


Рисунок 9 – Изменение среднего диаметра пор и их количества во время осаждения никелевых пен при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>

На начальных этапах электролиза, вплоть до 10 минут осаждения, при плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$  наблюдается увеличение количества пор на единицу поверхности (Рис. 9), а затем их число уменьшается. Максимальное количество пор ( $128 \text{ мм}^{-2}$ ) приходится на время осаждения 15-20 минут. Изменение количества макропор и их диаметров связано с поведением пузырьков водорода во время электролиза. В процессе осаждения возрастает время нахождения пузырьков водорода на поверхности катода, что способствует увеличению их объема за счет коалесценции и, соответственно, приводит к росту диаметра пузырьков в момент отрыва с поверхности.

С точки зрения практического применения никелевых пен имеет значение толщина пористого слоя и доля поверхности, участвующая в электрохимическом процессе. Для никелевых пен, полученных за разное время и имеющих разную толщину, была рассчитана доля поверхности, занятая макропорами  $\theta_{macro}$  [144]. Для этого на 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 ( $d_{jk}$ ). Долю внешней поверхности осадка, занятую макропорами, оценивали следующим образом:

$$\theta_{macro}(h) = \frac{\sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^{N_k} \pi \frac{d_{jk}^2}{4}}{K \cdot s} \quad (37)$$

Согласно экспериментальным данным, представленным на Рис. 10, доля поверхности, занятой макропорами, увеличивается с ростом толщины осадка до 100 мкм, а затем постепенно снижается. Полученные данные соотносятся с закономерностями изменения количества пор и их диаметров (Рис. 9). Уменьшение количества пор компенсируется увеличением их диаметра за счет этого доля поверхности, занятая макропорами, снижается, но незначительно.

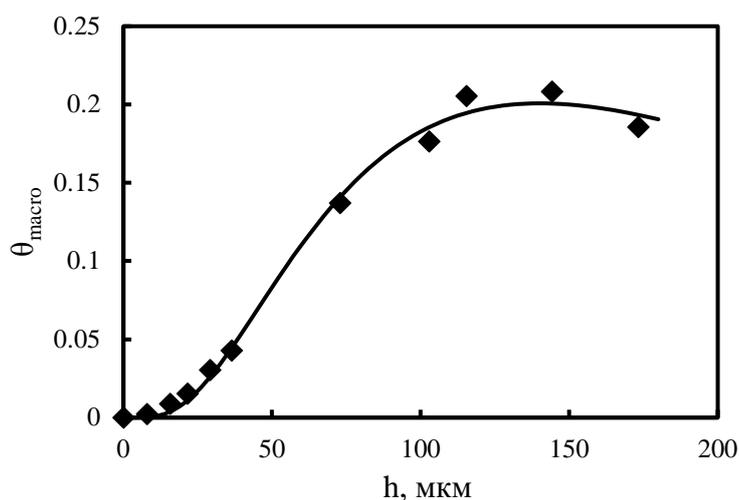


Рисунок 10 – Изменение доли поверхности, занятой макропорами по толщине осадка; маркеры – экспериментальные данные, линия – аппроксимация по ур. (38)

Процесс возникновения макропор является стохастическим, так как на формирование и рост макропор оказывают влияние большое количество разнообразных факторов, таких как количество выделяющегося водорода, смачиваемость поверхности металла электролитом, рельеф стенок пор и электродной поверхности, скорость роста и морфология дендритов металла. В связи с этим для аппроксимации процессов, протекающих в условиях действия многочисленных разнонаправленных мультипликативных факторов, использована функция логнормального распределения [145]. Данное распределение позволило получить количественную оценку изменения доли макропор по толщине осадка. Характерно, что логнормальное распределение используется, когда очередное состояние системы является случайным событием, зависящим от предыдущего состояния, а при осаждении пен и пористых осадков, структура каждого предыдущего слоя в определенной мере оказывает влияние на последующий рост осадка.

Уравнение, описывающее зависимость доли макропор на поверхности электрода от толщины осадка имеет вид:

$$\theta_{macro}(H) = \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} (\ln(H) - \mu)^2 \right] \quad (38)$$

Здесь  $\sigma$  и  $\mu$  – параметры распределения, а – масштабный множитель. Аргумент функции  $N=h/h_{st}$  является безразмерным, так как значение толщины осадка делят на единицу измерения  $h_{st}=1$  мкм. Расчет значений  $\sigma$ ,  $\mu$ , а проводили путем минимизации суммы квадратов отклонений экспериментально измеренных значений  $\theta_{macro}$  от рассчитанных по ур. (38).

Значения коэффициентов в ур. 38 для никелевых пен, полученных при плотности тока  $0,3$  А/см<sup>2</sup>, равны  $a=73,94$ ,  $\sigma=0,78$  и  $\mu=5,54$ . Физический смысл данных параметров пока неясен, но важно, что логнормальное распределение хорошо описывает изменение доли поверхности, занятой макропорами (Рис. 10). 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.

Общую пористость никелевых пен можно представить в виде отношения объема пор ( $V_{п}$ ) к объему всего осадка ( $V_{oc}$ ). На основе экспериментальных данных о массе ( $m_{Ni}$ ) и объеме осадков рассчитывали общую пористость пен разной толщины (Рис. 11):

$$\beta_{\Sigma} = \frac{V_{п}}{V_{oc}} = \frac{V_{oc} - V_{Ni}}{V_{oc}} = 1 - \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni} \cdot S \cdot h} \quad (39)$$

где  $\rho_{Ni}$  – плотность никеля, г/см<sup>3</sup>,  $S$  – площадь поверхности электрода, см<sup>2</sup>,  $h$  – толщина осадка, см.

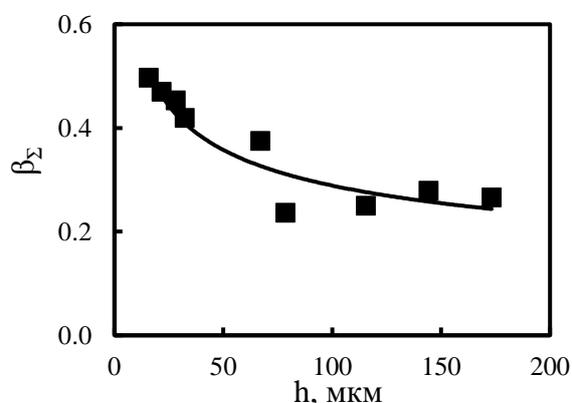


Рисунок 11 – Зависимость общей пористости пен никеля от толщины осадков

Из представленных на Рис. 11 данных видно, что общая пористость никелевых пен, полученных при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ , постепенно снижается. По-видимому, это связано с уменьшением микропористости осадков вследствие частичного срастания ветвей в процессе их роста (Рис. 12).

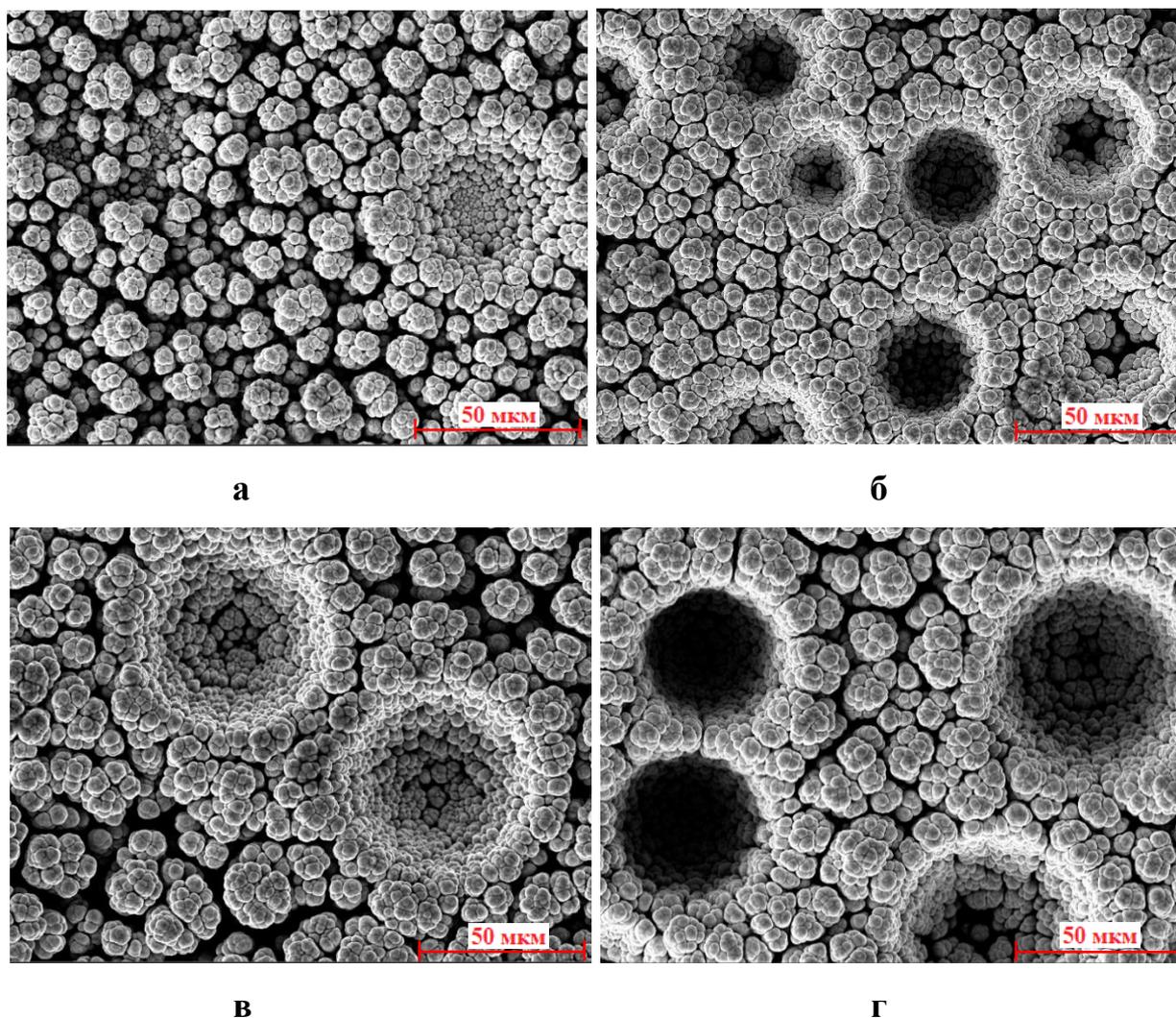


Рисунок 12 – Микрофотографии поверхности пен никеля, полученных при  $0,3 \text{ A/cm}^2$  в течение 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) минут

Разрастание осадка на краях электрода вследствие краевых эффектов приводит к ошибке в определении объема пористого осадка, поэтому результаты расчета общей пористости по ур. (39) носят оценочный характер.

### *3.1.2 Определение площади поверхности выделения водорода, как характеристики динамической матрицы, при параллельном разряде ионов никеля*

Скорость процесса выделения водорода и площадь эффективной поверхности, на которой происходит эта реакция, имеют большое значение с точки зрения формирования динамической матрицы из пузырьков водорода, в которой происходит осаждение пористого слоя металла. В процессе электроосаждения пен выделение водорода происходит одновременно с восстановлением катионов никеля. Эти парциальные процессы оказывают влияния друг на друга, и их разделение представляет сложную задачу.

Для появления структуры пен необходимо некоторое минимальное время, за которое металл успеет кристаллизоваться вокруг пузырька газа, тем самым образуя макропору. Объем пузырька в момент отрыва с поверхности будет определять размер поры. По мере увеличения длительности электролиза происходит рост осадка никеля, водород начинает выделяться не только с поверхности электрода, но также и на поверхности растущего осадка. В таких условиях усиливается коалесценция пузырьков, что приводит к увеличению их размеров.

Интенсивное выделение водорода не позволяет измерить размер отдельных пузырьков, чтобы проследить за их формированием и изменением во время осаждения пен. Однако можно оценить площадь поверхности, на которой происходит выделение водорода в процессе осаждения никелевых пен.

Изменение объема водорода, выделяющегося во время электроосаждения никелевых пен, представлено на Рис. 13. По данным волюметрических измерений можно сказать, что скорость выделения водорода оставалась постоянной на протяжении 30 минут электролиза и была равна  $0,29 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Выход по току определяли гравиметрическим и волюметрическим методами, подробно описанными в Главе 2. По результатам расчета выход по току не изменялся на протяжении всего электролиза и был равен 74 % для никеля и 26 % для водорода.

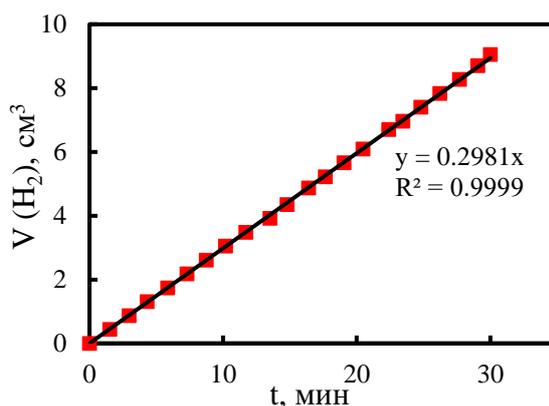


Рисунок 13 – Изменение объема водорода, выделяющегося во время электроосаждения никелевых пен при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>

Для металлов, кристаллизация которых сопровождается выделением водорода в условиях высоких плотностей тока, превышающих предельный диффузионный, потенциал смещается в катодную область настолько, что его величина определяется кинетикой выделения водорода. В процессе электролиза поверхность пористого осадка увеличивается, что приводит к уменьшению плотности тока водорода и, соответственно, перенапряжения водорода, то есть к смещению потенциала в положительном направлении (Рис. 7б). Изменение потенциала электрода, в свою очередь, способствует снижению уровня диффузионных ограничений и перераспределению тока между разрядом ионов металла и выделением водорода [146].

На основе хронопотенциограммы, полученной во время роста пены никеля (Рис. 7б), была рассчитана величина перенапряжения водорода ( $\eta_H$ ) (Рис. 14):

$$\eta_H = E - E_{pH_2} \quad (40)$$

Величину равновесного потенциала водорода ( $E_{pH_2}$ ) рассчитывали по уравнению Нернста с учетом рН раствора получения пен (активности ионов водорода в растворе фона):

$$E_{pH_2} = -\frac{2,3RT}{F} \cdot pH = -\frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{96500} \cdot 3,5 = -0,207 \quad (41)$$

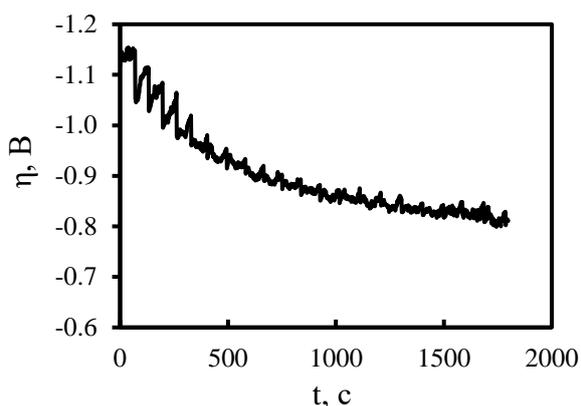


Рисунок 14 – Изменение перенапряжения выделения водорода во время осаждения никелевых пен при плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$

На Рис. 14 видно, что величина перенапряжения, рассчитанная относительно равновесного потенциала реакции выделения водорода в фоновом растворе, соотносится с хронопотенциограммой, полученной в процессе роста никелевых пен (Рис. 76). Важно отметить, что это не параллельный перенос кривой на постоянную величину, а смещение хронопотенциограммы на значение, соответствующее равновесному потенциалу водородного электрода. Из этого следует, что потенциал, при котором происходит осаждение никеля, определяется реакцией выделения водорода [146]. Основываясь на этом выводе, был разработан способ расчета площади пористого осадка, на которой происходит выделение водорода в процессе роста пористого осадка никеля. Для расчета необходимы величины кинетических параметров выделения водорода в исследуемом растворе (постоянные уравнения Тафеля) и доля тока, которая идет на разряд ионов водорода.

В справочной литературе приводятся параметры уравнения Тафеля для разных металлов с указанием, что они относятся к кислым или щелочным растворам [18]. Это оценочные величины, которые нельзя использовать при описании кинетики выделения водорода в различных по составу растворах электролитов. Кроме того, значения параметров зависят не только от природы металла, но и от состояния его поверхности.

При токах, значительно превосходящих предельные диффузионные токи, восстановление никеля происходит на вершинах дендритов по механизму сферической диффузии. Толщина диффузионного слоя равна радиусу вершины [127, 147]. В таких условиях концентрация разряжающихся ионов никеля в глубине слоя рыхлого осадка близка к нулю. В связи с этим разряд водорода происходит в объеме рыхлого осадка из фонового раствора.

Для определения кинетических параметров выделения водорода была снята катодная поляризационная кривая на гладком никелевом электроде в растворе фона, содержащем 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Рис. 15а).

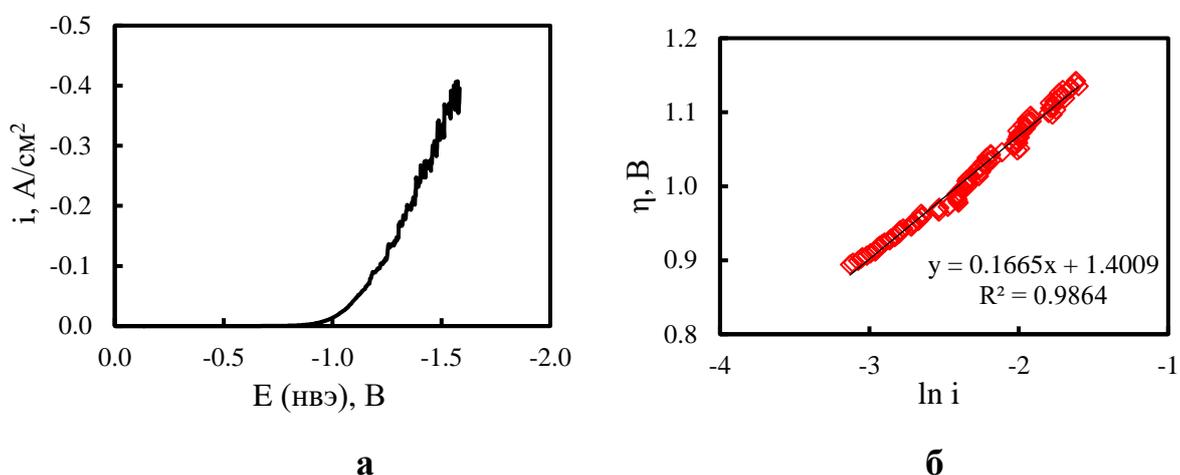


Рисунок 15 – Поляризационная кривая в растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на гладком никелевом электроде (а) и зависимость в координатах Тафеля (б)

Реакция выделения водорода протекает по механизму замедленного разряда и может быть описана уравнением Тафеля [19]:

$$-\eta_H = -(E - E_{p,H_2}) = a' + b' \cdot \ln i_{H_2} \quad (42)$$

где  $a'$  и  $b'$  постоянные уравнения Тафеля.

Проведенные расчеты показали, что значения постоянных уравнения Тафеля существенно зависят от области перенапряжений. В области перенапряжений водорода, соответствующих плотностям тока 10 – 20 мА/см<sup>2</sup>, постоянные  $a'$  и  $b'$  равны 1,08, 0,067, соответственно. Однако, в связи с тем, что осаждение пен проводилось при больших плотностях тока, для расчета параметров уравнения

Табеля была выбрана область перенапряжений, которые соответствуют области потенциалов осаждения никелевых пен. В выбранной области зависимость в координатах  $\eta - \ln i$  (Рис. 15б) представляет собой прямую линию, что позволило определить постоянные  $a'$  и  $b'$ . В этом случае кинетические параметры  $a'$  и  $b'$  для никеля в растворе фона соответственно равны 1,40 и 0,167. Полученные величины отличаются от данных, приводимых в справочной литературе для выделения водорода на никеле в слабощелочном растворе [18], что связано с интенсивным газовыделением и экранированием поверхности пузырьками в области высоких токов. Кроме того, раствор фона содержит хлорид аммония, а по данным ряда авторов [3, 7, 71], в этом случае возможна реакция восстановления водорода из катиона аммония с образованием аммиака.

На основе экспериментальных кривых изменения потенциала в процессе электролиза (Рис. 7б) был проведен расчет плотности тока водорода ( $i_{H_2}$ , А/см<sup>2</sup>) на основе уравнения Тафеля (ур. 42):

$$i_{H_2} = \exp\left(-\frac{E-E_{p,H}+a'}{b'}\right), \text{ А/см}^2 \quad (43)$$

Проведенные расчеты показали, что при электроосаждении пористых осадков никеля происходит уменьшение плотности тока водорода (Рис. 16).

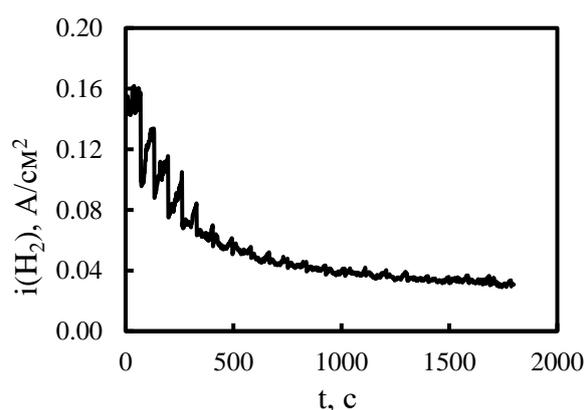


Рисунок 16 – Изменение рассчитанной плотности тока водорода от времени

В соответствии с законом Фарадея количество газа, выделившегося на единице поверхности за время ( $t$ ) от начала электролиза ( $\vartheta_{H_2}(t)$ , см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>), можно рассчитать по уравнению:

$$\vartheta_{H_2}(t) = \frac{V_{H_2}}{S_{H_2}} = \frac{22400}{2F} \cdot \frac{Q(t)}{S_{H_2}} \quad (44)$$

Поскольку плотность тока водорода непрерывно менялась во времени, то количество электричества определяли интегрированием кривой изменения плотности тока (Рис. 16):

$$\vartheta_{H_2}(t) = \frac{22400}{2F} \int_0^t i_{H_2} dt \quad (45)$$

Рассчитанные по ур. 45 значения  $\vartheta_{H_2}(t)$  и экспериментальные данные по объему водорода, выделившегося за время электролиза, изменяются синхронно (Рис. 17а). Данный факт свидетельствует о возможности определения по экспериментальным данным площади поверхности никелевой пены, на которой происходит выделение водорода.

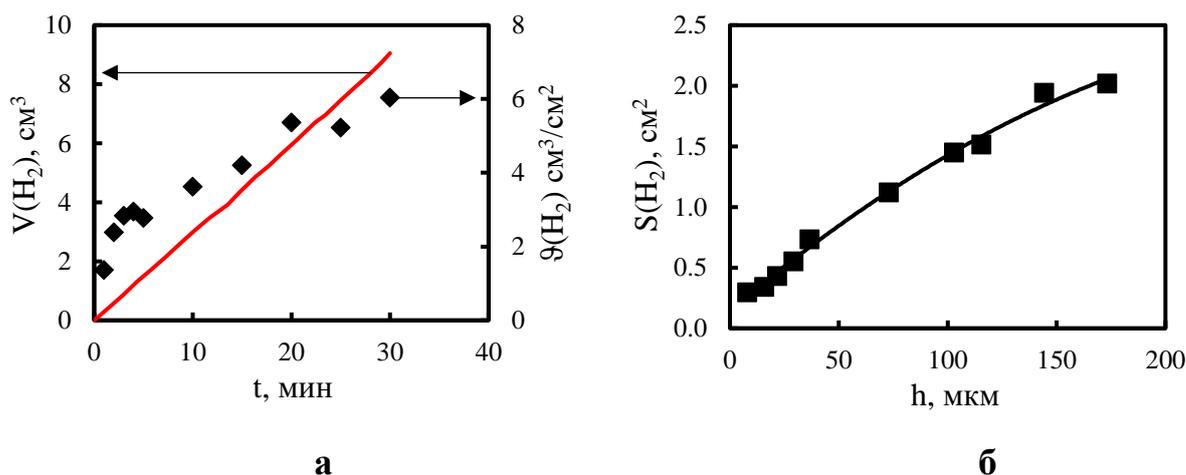


Рисунок 17 – Зависимость экспериментально измеренного объема водорода (линия) и рассчитанных значений  $\vartheta(H_2)$  (маркеры) от времени получения никелевых пен (а) и изменение эффективной поверхности выделения водорода по толщине осадка (б); геометрическая площадь электрода  $0,54 \text{ cm}^2$

Эффективную площадь выделения водорода в определенный момент времени ( $S_{H_2}(t)$ ) находили путем численного дифференцирования зависимости  $V_{H_2} - t$  (линия на Рис. 17а) и расчетных значений  $\vartheta_{H_2} - t$  (маркеры на Рис. 17а):

$$S_{H_2}(t) = \frac{\frac{\Delta V_{H_2}}{\Delta t}}{\frac{\Delta(\vartheta_{H_2})}{\Delta t}}, \text{ см}^2 \quad (46)$$

где  $\Delta V_{H_2}$  – измеренный за интервал времени  $\Delta t$  объем газообразного водорода;  $\Delta(\vartheta_{H_2})$  – изменение рассчитанных значений  $\vartheta_{H_2}$ ,  $\Delta t$  – интервал времени, в течение которого плотность тока водорода предполагалась постоянной.

Проведенные расчеты показали, что в процессе роста осадка поверхность, на которой выделяется водород ( $S(H_2)$ ), монотонно увеличивается (Рис. 17б). Эффективная площадь выделения водорода пористых пен никеля, полученных при плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$ , превышает их геометрическую площадь ( $0,54 \text{ см}^2$ ). Это связано с тем, что выделение водорода происходит как на поверхности фронта роста, так и в глубине пористой пены.

Таким образом, при электроосаждении никелевых пен в течение всего электролиза плотность тока выделения водорода остается достаточно высокой, выход по току водорода не меняется, а площадь, на которой образуются пузырьки газа, увеличивается. Все это свидетельствует о формировании устойчивой матрицы пузырьков водорода в течение всего электролиза. Стоит отметить, что площадь выделения водорода, найденная данным способом, предполагает одновременное протекание двух параллельных процессов и будет отличаться от электрохимически активной поверхности при получении водорода электролизом раствора щелочи.

### *3.1.3 Использование модельных представлений для описания процесса формирования пористой структуры пен никеля*

Модельные представления помогают в доступной и более простой форме описать сложные взаимосвязанные процессы, протекающие при электроосаждении пористых осадков, а также оценить изменение структурных характеристик никелевых пен.

Для количественной оценки пористой структуры никелевых пен и характера ее изменения по толщине осадка была использована феноменологическая модель.

В условиях высоких токов, превышающих предельный диффузионный ток, осаждение металла происходит преимущественно на вершинах ветвей дендритов, расположенных на внешней поверхности (фронте роста) осадка, в условиях сферической диффузии. Было показано [143], что плотность тока разряда ионов металла на вершинах ветвей дендритов ( $i_B$ ) практически равна предельной плотности тока сферической диффузии ( $i_{d,сф}$ ) и определяется радиусом ветвей дендритов ( $r_B$ ):

$$i_B = i_{d,сф} = \frac{zFDC}{r_B} \quad (47)$$

здесь  $D$  – коэффициент диффузии ионов никеля в растворе электролита,  $\text{м}^2/\text{с}$ ,  
 $C$  – концентрация ионов никеля,  $\text{моль}/\text{м}^3$ .

Скорость роста дендритов определяется плотностью тока на вершинах:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\nu_{Ni}}{zF} i_B \quad (48)$$

где  $\nu_{Ni} = A_{Ni}/\rho_{Ni}$  – мольный объем никеля,  $\text{м}^3/\text{моль}$ ,  $A_{Ni}$  – атомная масса никеля,  $\text{кг}/\text{моль}$ ,  $\rho_{Ni}$  – плотность никеля,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Совместное решение ур. (47) и (48) позволяет по известной скорости осаждения пористого осадка найти радиус ветвей дендритов, расположенных на внешней поверхности осадка:

$$r_B(t) = \frac{D \cdot C \cdot \nu_{Ni}}{dh/dt} = \frac{D \cdot C \cdot \nu_{Ni} \cdot \tau}{h_0 \exp(-t/\tau)} \quad (49)$$

Скорость роста никелевого осадка рассчитывали по ур. (36) с учетом найденных эмпирических коэффициентов  $h_0$  и  $\tau$ .

На внешней поверхности осадка происходит одновременный рост  $N$  числа ветвей дендритов с радиусом  $r_B$ . В любой момент времени скорость осаждения никеля можно посчитать следующим образом:

$$\frac{dm(t)}{dt} = \pi r_B^2(t) \cdot N(t) \cdot \rho_{Ni} \frac{dh(t)}{dt} \quad (50)$$

или по закону Фарадея с учетом выхода по току никеля ( $\text{ВТ}_{Ni}$ ):

$$\frac{dm(t)}{dt} = \frac{A_{Ni}}{zF} I \cdot \text{ВТ}_{Ni} \quad (51)$$

Как было показано выше, выход по току никеля, для пен, полученных при плотности тока  $0,3 \text{ А}/\text{см}^2$ , был постоянным в течение электролиза.

Совместное решение (50) и (51) позволяет получить уравнение для расчета общего количества вершин ветвей на поверхности осадка в любой момент времени:

$$N(t) = \frac{\nu_{Ni}}{zF} \cdot \frac{I \cdot \text{ВТ}_{Ni}(t)}{\pi r_B^2(t) \cdot \frac{dh(t)}{dt}} \quad (52)$$

Полученные значения  $N(t)$  и  $r_e(t)$  позволили рассчитать площадь, занимаемую дендритами металла на поверхности осадка, в момент времени  $t$  или при толщине осадка  $h$ :

$$S_{Ni}(t) = \pi r_B^2(t) \cdot N(t) \quad (53)$$

Используя функцию логнормального распределения, описывающую характер изменения доли макропор (ур. 38), определяли площадь, занятую макропорами:

$$S_{macro}(t) = S_{oc}(t) \cdot \theta_{macro}(t) \quad (54)$$

$S_{oc}(t)$  – геометрическая площадь электрода, м<sup>2</sup>.

При расчете площади микропор учитывали площадь макропор и площадь, занятую металлом:

$$S_{micro}(t) = S_{oc}(t) - S_{Ni}(t) - S_{macro}(t) \quad (55)$$

Площадь всех пор на поверхности осадка  $S_{пор}(t)$  в момент времени  $t$  равна:

$$S_{пор}(t) = S_{oc}(t) - S_{Ni}(t) = S_{macro}(t) + S_{micro}(t) \quad (56)$$

Методом численного интегрирования зависимости площади поверхности, занятой макро- и микропорами, рассчитывали значения объема соответствующих пор, а затем находили макро- и микропористость для пен разной толщины:

$$\beta_{macro}(t) = \frac{\int_0^H S_{macro}(h) dh}{V_{oc}(H)} \quad (57)$$

$$\beta_{micro}(t) = \frac{\int_0^H S_{micro}(h) dh}{V_{oc}(H)} \quad (58)$$

С учетом площади поверхности всех пор находили общую пористость осадков:

$$\beta(t) = \frac{\int_0^H S_{пор}(h) dh}{V_{oc}(H)} \quad (59)$$

Здесь  $H$  – толщина осадка, полученного за время электролиза  $t$ . Объем осадка  $V_{oc}(H)$  оценивали с учетом высоты пены ( $h$ ) и ее площади ( $S_{oc}$ ):  $V_{oc} = S_{oc} \cdot h$ .

На Рис. 18 представлены рассчитанные по модели зависимости макро-, микро- и общей пористости от толщины никелевых пен. По полученным результатам можно сделать вывод, что в случае никелевых пен малой толщины большой вклад в общую пористость вносит микропористость, поскольку доля макропор невелика. С ростом осадка, согласно расчету по модели (Рис. 18а), микропористость значительно снижается, что, по-видимому, приводит к уменьшению общей пористости никелевых пен. Данный факт подтверждается фотоизображениями пен, полученных при различном времени осаждения (разная толщина осадка) (Рис.12).

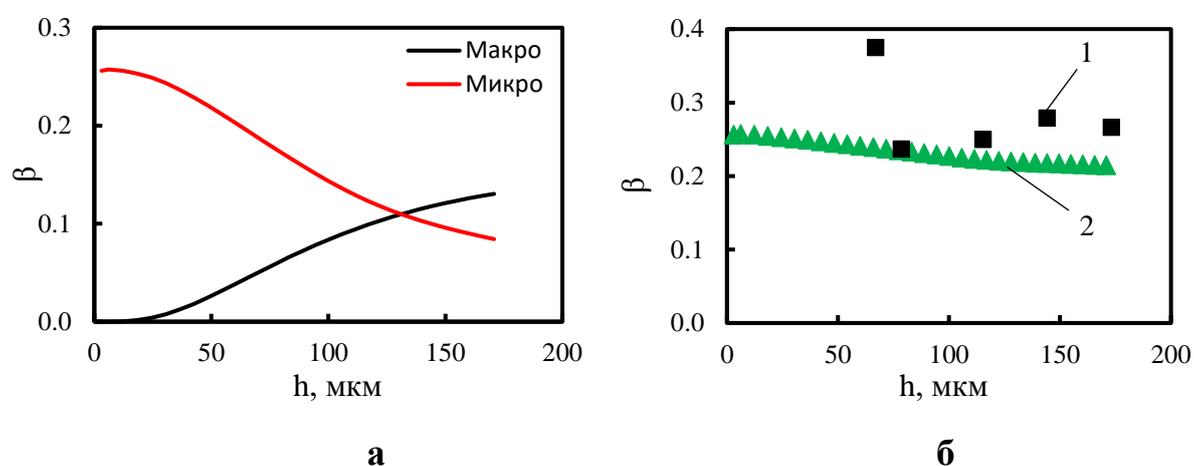


Рисунок 18 – Зависимость пористости от толщины никелевых пен: а – рассчитанные по модели значения макро- и микропористости; б – сравнение экспериментальной (1) и расчетной (2) общей пористости

Рассчитанные значения общей пористости никелевых пен со временем уменьшаются и неплохо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет сделать вывод о возможности применения модели для оценки пористости никелевых пен. Отличие экспериментальных и рассчитанных значений пористости при малой толщине осадков может быть связано с ошибкой при определении массы и объема пен.

Структура пен характеризуется наличием макро- и микропористости. Оба этих параметра оказывают влияние на долю поверхности, доступную для электрохимических процессов. Поскольку микропористость представляет собой

сложную систему разветвленных пустот между отдельными дендритами и их ветвями, найти ее величину экспериментальными методами не представляется возможным. Модельные представления позволяют рассчитать данный параметр и отследить его изменение по толщине осадка.

В связи с тем, что экспериментальное определение общей пористости электролитических пен затруднено вследствие ошибки в определении объема осадка, возникающей из-за наличия краевых эффектов и высокой степени неровности поверхности (в случае высоких плотностей тока и длительного электролиза), то модельные представления можно использовать для оценки характера изменения как общей, так и микропористости пен.

### **3.2 Влияние материала подложки на электроосаждение и структуру пен никеля**

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 (обозначены далее 0.3Ni). В качестве никелевой подложки использовалась медная фольга с нанесенным на нее гальваническим никелевым покрытием.

Изменение толщины никелевой пены, осажденной как на медную, так и на никелевую подложки (Рис. 19а), хорошо описывает ур. 34. Значения коэффициентов  $h_0$  и  $\tau$  представлены в Таблице 4.

На основе данных об изменении толщины никелевого осадка на разных материалах подложки (Рис. 19а) и значений эмпирических коэффициентов  $h_0$  и  $\tau$  (Таблица 4) можно сказать, что скорости роста осадка никеля на медной подложке меньше, чем на никелевой. Это может быть связано с особенностями кристаллизации никеля на чужеродной подложке.

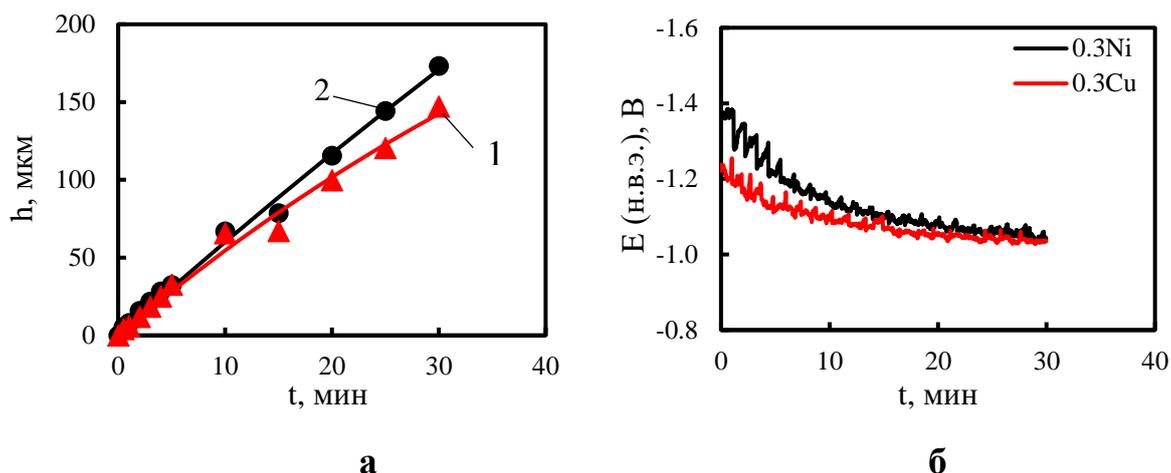


Рисунок 19– Изменение толщины пористого слоя (а) и потенциала (б) при осаждении никелевых пен на медной (1) и никелевой подложках (2)

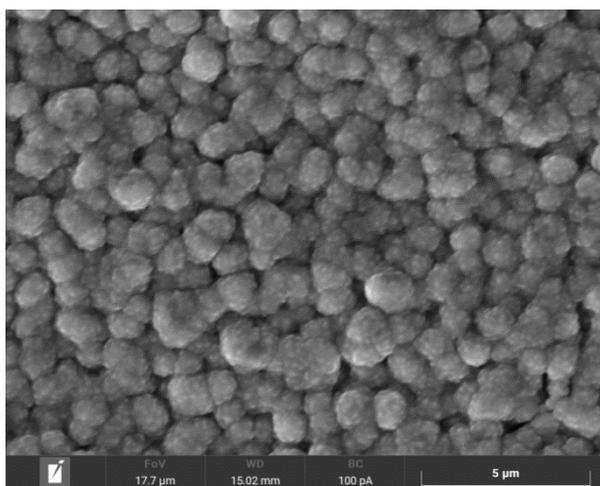
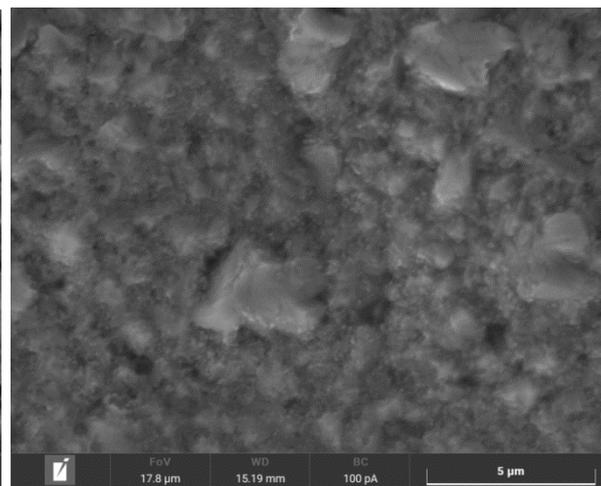
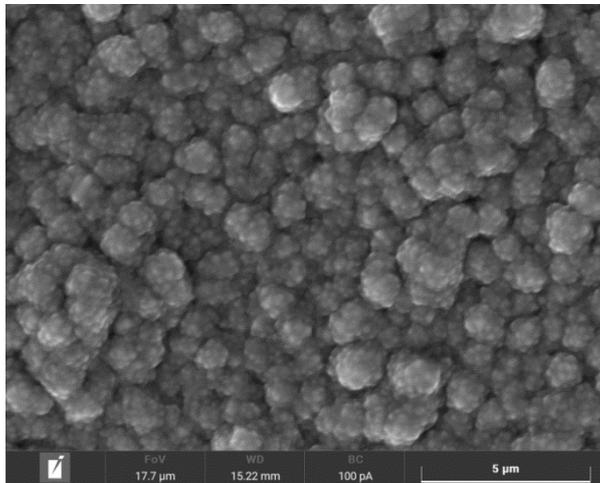
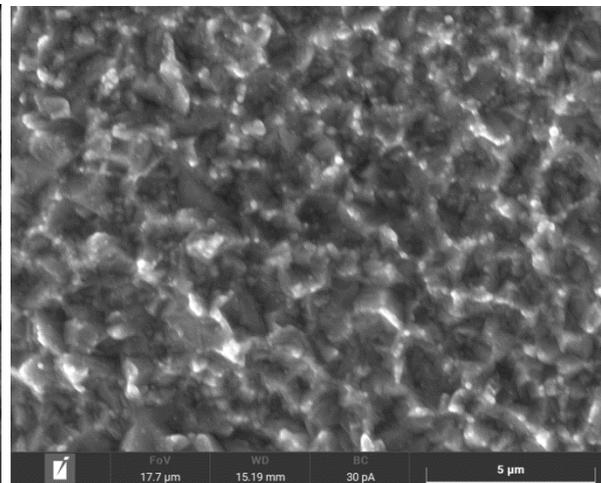
Таблица 4. Значения коэффициентов эмпирического уравнения (34) зависимости толщины осадков от времени для пен на никелевой и медной подложках

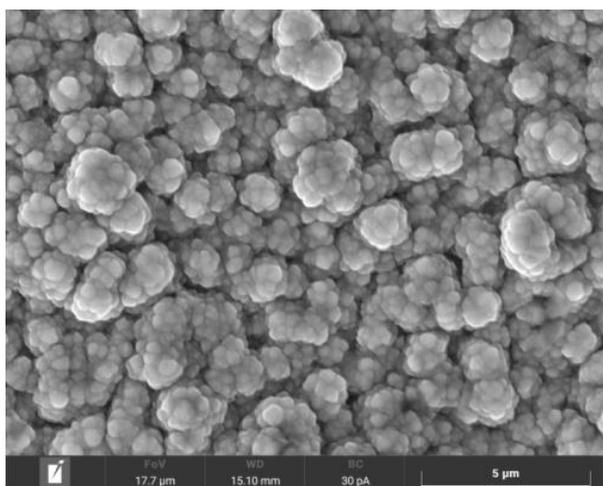
Тип осадка	$h_0$ , см	$\tau$ , мин	$h_0/\tau$ , см/мин	$\left. \frac{dh}{dt} \right _{t \rightarrow 0}$ , см/мин (экспериментальные данные)
Ni на Ni-подложке	0,115	186,3	0,0006	0,00065
Ni на Cu-подложке	0,040	69,9	0,0006	0,00059

Потенциалы рабочих электродов различались первые 10 минут электролиза, а затем становились одинаковыми (Рис. 19б). Поскольку состояние поверхности подложки, включая ее смачиваемость, различаются на медной и никелевой подложках, то интенсивность отрыва пузырьков водорода, а, следовательно, разная поверхность выделения водорода приводят к отличию потенциалов, регистрируемых во время электролиза.

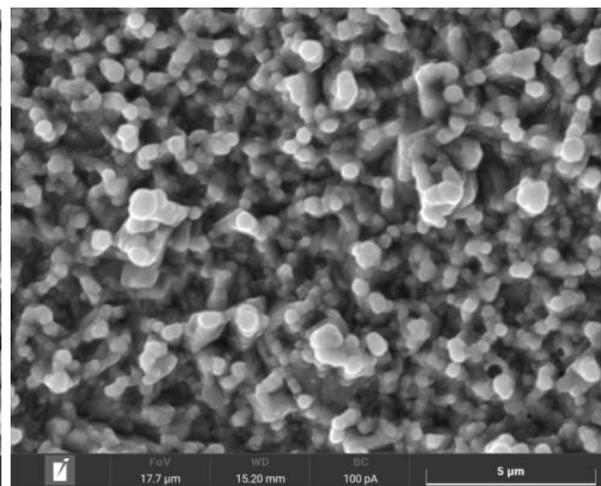
На микрофотографиях видно, что морфология поверхности медной и никелевой подложек отличаются. Никелевая подложка (гальваническое никелевое покрытие) (Рис. 20а) состоит из отдельных кристаллитов, тогда как поверхность медной фольги (Рис. 20б) более гладкая.

Начальные стадии процесса роста осадков никеля представлены на Рис. 20. По полученным микрофотографиям видно, что за первую секунду электроосаждения на никелевой подложке (Рис. 20в) увеличивается шероховатость поверхности за счет образования и укрупнения отдельных частиц по сравнению с исходной никелевой подложкой (Рис. 20а).

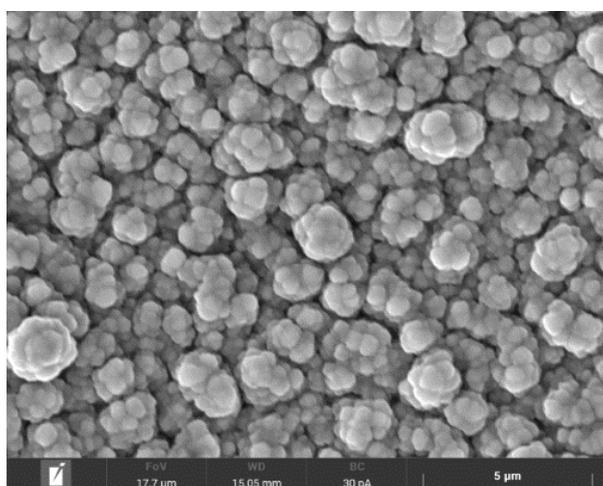
**а****б****в****г**



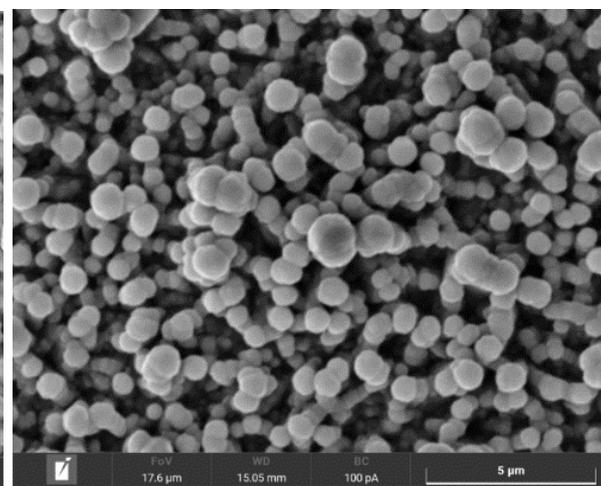
Д



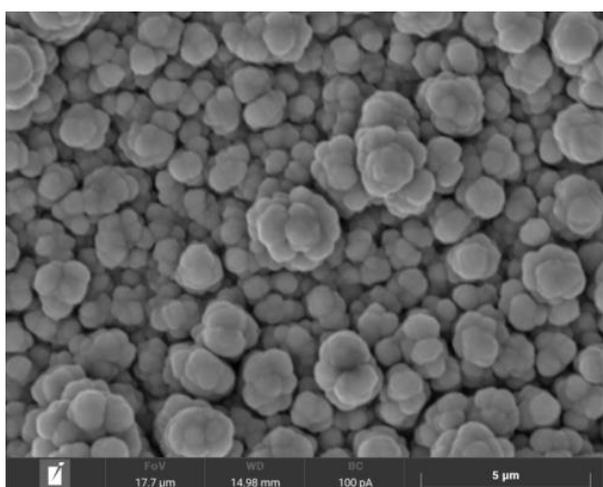
е



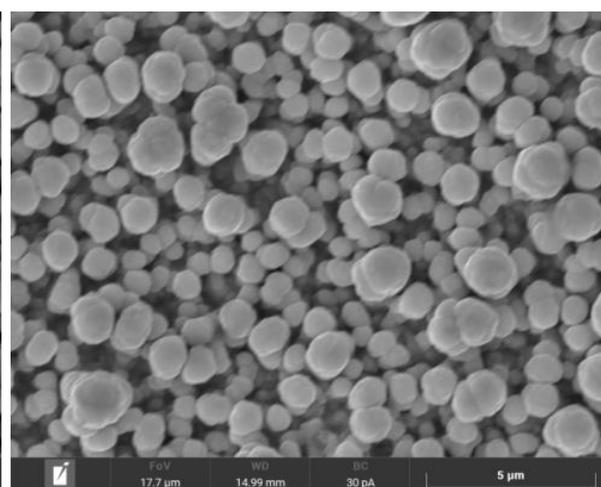
Ж



з



и



к

Рисунок 20 – Микрофотографии поверхности никелевой (а) и медной (б) подложек; никелевых пен на никелевой (в, д, ж, и) и медной (г, е, з, к) подложках.

Время осаждения, с: в, г – 1, д, е – 5, ж, з – 10, и, к – 15

На медной подложке за 1 секунду осаждения (Рис. 20г) происходит образование мелких частиц преимущественно на выступах и неровностях исходной фольги, сплошного покрытия никелем при этом не наблюдается. При дальнейшем электролизе на медной подложке формируются отдельные частицы размером не более 1 мкм (Рис. 20е), которые постепенно укрупняются по мере роста осадка (Рис. 20з). Через 15 с размер самых крупных частиц не превышает 2,5 мкм (Рис. 20к). Для осадка на никелевой подложке (Рис. 20 д, ж, и, л) характерно менее плотное расположение дендритных частиц, а также 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. На Рис. 21а представлено изменение среднего диаметра макропор и их количества для образцов 0.3Ni и 0.3Cu.

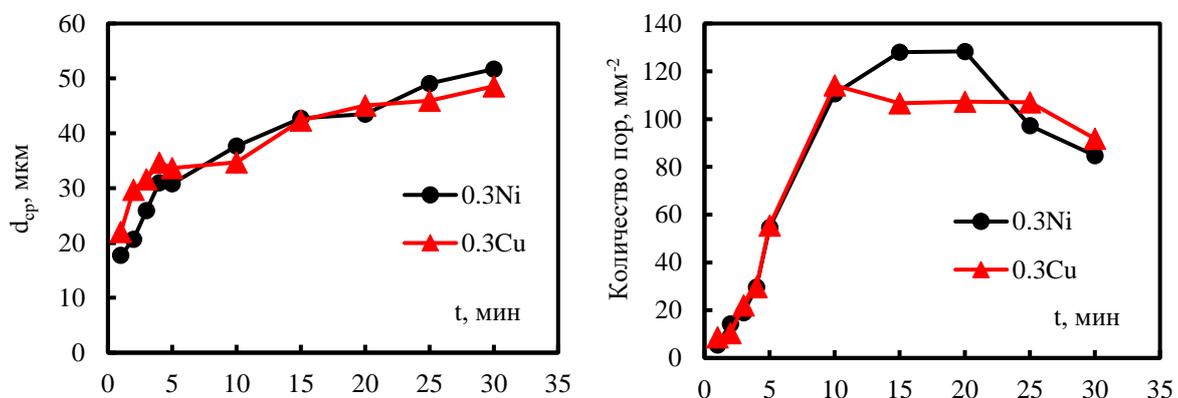


Рисунок 21– Изменение диаметра и количества пор на никелевых пенах, полученных на медной и никелевой подложках

Видно, что при небольшом времени электролиза (до 5 мин) на медной подложке образуются более крупные поры, чем на никелевой, а затем их размер отличается незначительно. (Рис. 22). Наблюдается постепенное увеличение размеров макропор в процессе осаждения никелевых пен на обеих подложках.

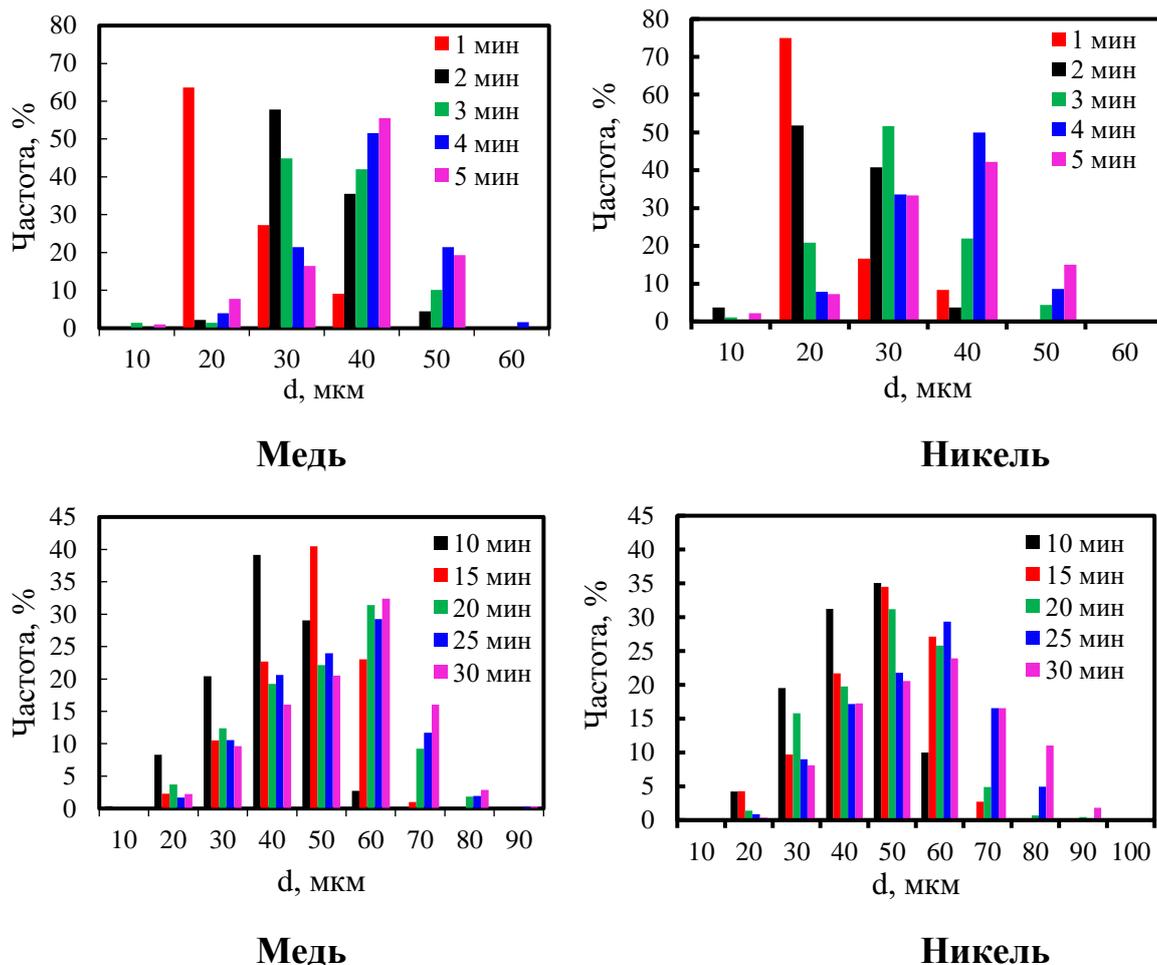


Рисунок 22 – Распределение макропор по размерам при разном времени получения пен никеля

Количество макропор в зависимости от времени осаждения изменялось по кривой с максимумом для обоих типов подложки. Материал подложки не оказывал значительного влияния на число пор (Рис. 21б) вплоть до 10 минут осаждения. Максимальное количество макропор на пенах, полученных на медной подложке, составило  $100 \div 114 \text{ мм}^{-2}$ , что меньше, чем на никелевой подложке ( $128 \text{ мм}^{-2}$ ). Различия в формировании пористого слоя на различных материалах подложки могут быть связаны с величиной перенапряжения водорода на материале подложки, а также с разным состоянием межфазной границы при электроосаждении на чужеродную и на собственную подложки.

Доля внешней поверхности пен, занятой макропорами, рассчитанная по ур. 37, увеличивается в процессе электролиза (Рис. 23), достигая через некоторое время

максимального значения [148]. Для осадков малой толщины на медной подложке доля поверхности, занятой макропорами, выше, чем на никелевой подложке. Это может быть связано с преобладанием более крупных пор на пенах с медной подложкой при небольшом времени осаждения, которое соответствует толщине до 100 мкм (Рис. 21а, 22). Однако при большой толщине пен  $\theta_{\text{macro}}$  для пен на никелевой подложке становится больше, что соответствует увеличению количества пор (Рис. 21б) по сравнению с осадком на медной подложке.

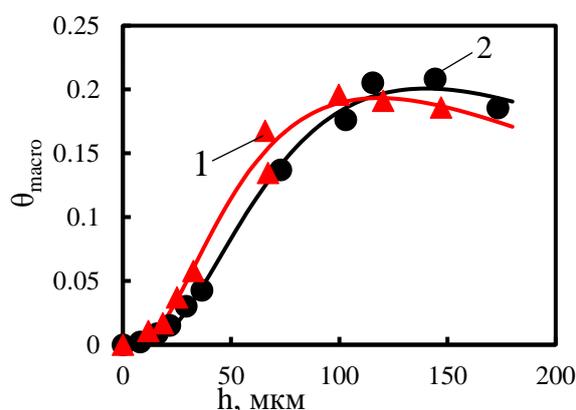


Рисунок 23– Изменение доли поверхности, занятой макропорами по толщине осадка на медной (1) и никелевой (2) подложках; маркеры – экспериментальные данные, линия – аппроксимация по ур. (38)

Как видно из Рис. 23, экспериментально полученные значения  $\theta_{\text{macro}}$  хорошо аппроксимируются с помощью функции логнормального распределения (ур. 38). Значения коэффициентов представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Значения коэффициентов логнормального распределения (ур. 38), описывающего изменение доли макропор по толщине осадка, и коэффициент детерминации для пен на никелевой и медной подложках

Осадок	Значения коэффициентов ур. (38) и $R^2$			
	$a$	$\sigma$	$\mu$	$R^2$
Ni на Cu-подложке	69,00	0,84	5,48	0,99
Ni на Ni-подложке	73,94	0,78	5,54	0,99

Как видно из данных, представленных в Таблице 5, коэффициенты  $a$ ,  $\sigma$  и  $\mu$  имеют близкие значения для осадков, полученных на разных подложках. Высокие значения коэффициентов детерминации свидетельствуют о применимости логнормального распределения.

Для количественной оценки изменения во времени макро- и микропористости пен, полученных на медной подложке, была использована феноменологическая модель (ур. 47-59). Результаты расчета представлены на Рис. 24. Для пен, полученных на медной подложке, доля микропор становится ничтожно малой при толщине 60 мкм, тогда как при использовании никелевой подложки микропоры влияют на структуру пен до толщины ~100 мкм. На поверхности пен большой толщины возможно образование слоя компактного никеля между макропорами. В связи с отличием доли микропор общая пористость пен, которые осаждали на медную подложку, была немного меньше, чем у пористых осадков на никелевой подложке.

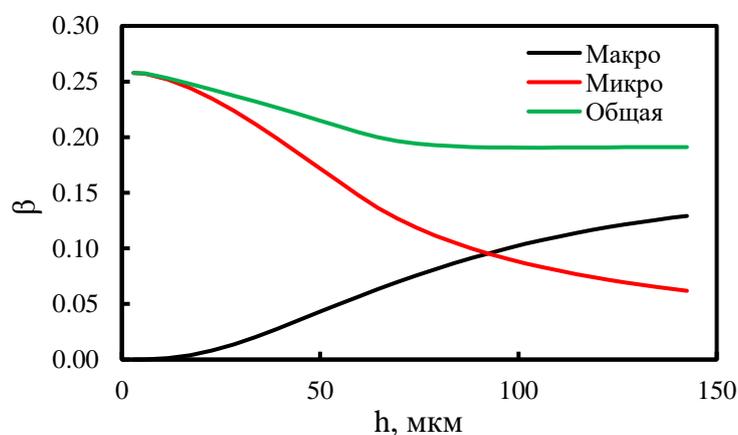


Рисунок 24 – Рассчитанные по модели зависимости пористости от толщины осадков, полученных на медной подложке

В виду отмеченных различий в структуре пористых осадков, полученных на медной и никелевой подложках, интересным представляется оценить поверхность, на которой происходит выделение водорода во время формирования осадка. Согласно ур. 40-46 был проведен расчет эффективной поверхности выделения

водорода при осаждении пен на медной подложке. По полученным результатам (Рис. 25) видно, что поверхность выделения водорода больше на образцах 0.3Cu по сравнению с 0.3Ni. Одним из объяснений подобного результата является то, что для пен на медной подложке характерны более крупные макропоры (Рис. 21а, 22).

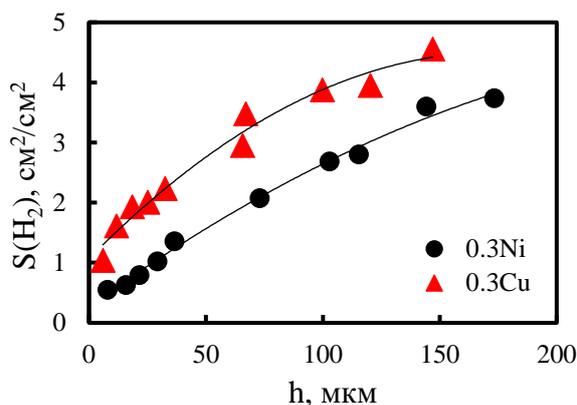


Рисунок 25 – Изменение удельной эффективной поверхности выделения водорода в процессе роста пористого осадка

В целом, по полученным данным можно сделать вывод, что материал подложки оказывает влияние на структуру никелевых пен, особенно при небольшой толщине осадка. Это может быть связано с тем, что на никелевой и медной подложках при прочих одинаковых условиях (состав электролита, габаритная плотность тока) отличаются размер частиц (Рис. 20) и, следовательно, поверхность, доступная для выделения водорода, образующего динамическую матрицу. Процесс формирования пен происходит с учетом особенностей осадков, полученных на начальных стадиях электролиза.

### 3.3 Влияние плотности тока на динамику роста и структуру никелевых пен

Для исследования влияния плотности тока на процесс формирования никелевых пен были получены осадки при плотностях тока 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2  $\text{А}/\text{см}^2$ , которые далее обозначены 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni соответственно. При каждой

плотности тока были получены никелевые пены разной толщины (время электролиза 1, 2, 3, 4, 5, 10 ... до  $t_{\max}$ , мин). Время электролиза ( $t_{\max}$ ) выбирали таким образом, чтобы максимальная толщина осадков при разных габаритных плотностях тока была близкой по величине и составляла  $170 \div 200$  мкм. Образцы 0.9Ni и 1.2Ni получали в течение 1-15 минут, 0.6Ni – от 1 до 20 минут, 0,3Ni – время электролиза меняли от 1 до 30 минут.

На Рис. 26 представлены начальные участки хронопотенциограмм изменения потенциала во время роста пористых никелевых осадков.

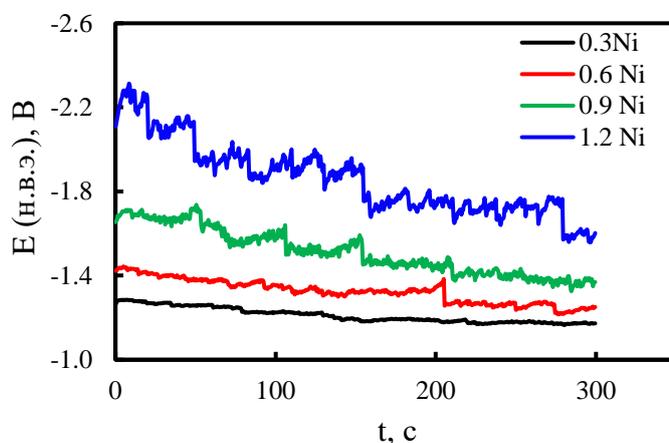


Рисунок 26 – Начальные участки кривых изменения потенциала во время осаждения никелевых пен при разных габаритных плотностях тока

Как уже отмечалось в разделе 3.1.1, колебания потенциала на хронопотенциограммах вызваны изменением активной поверхности электрода, возникающем при отрыве и образовании пузырьков газа. При повышении тока кривые изменения потенциала во времени смещаются в сторону отрицательных значений, и амплитуда колебаний на них увеличивается (Рис. 26). Амплитуда колебаний связана с интенсивностью выделения водорода и скоростью отрыва пузырьков газа от поверхности. Как показали наблюдения, повышение тока приводит к росту количества и уменьшению диаметра одновременно образующихся/отрывающихся пузырьков газа, следствием чего и является

увеличение амплитуды колебаний потенциала [149]. Такое предположение хорошо согласуется с морфологией полученных пен (Рис. 27).

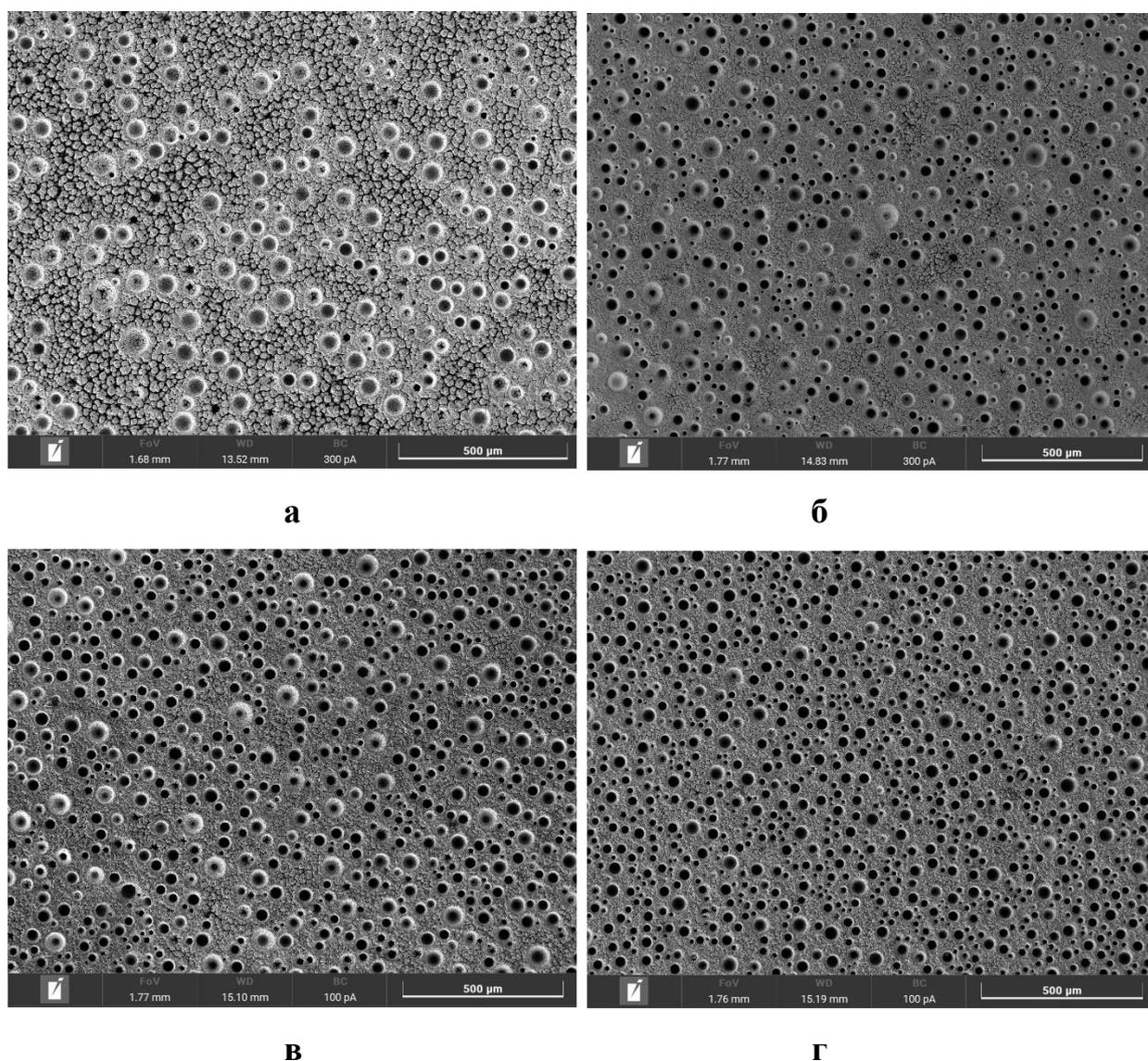


Рисунок 27 – Микрофотографии поверхности никелевых пен, полученных при габаритных плотностях тока 0,3 (а), 0,6 (б), 0,9 (в) и 1,2 (г) А/см<sup>2</sup>; t = 15 мин

Анализ микрофотографий внешнего вида никелевых пен (Рис. 27) свидетельствует о том, что с ростом плотности тока увеличивается количество макропор и уменьшаются их размеры. Также наблюдается уменьшение диаметра вершин ветвей и расстояния между дендритами (Рис. 28).

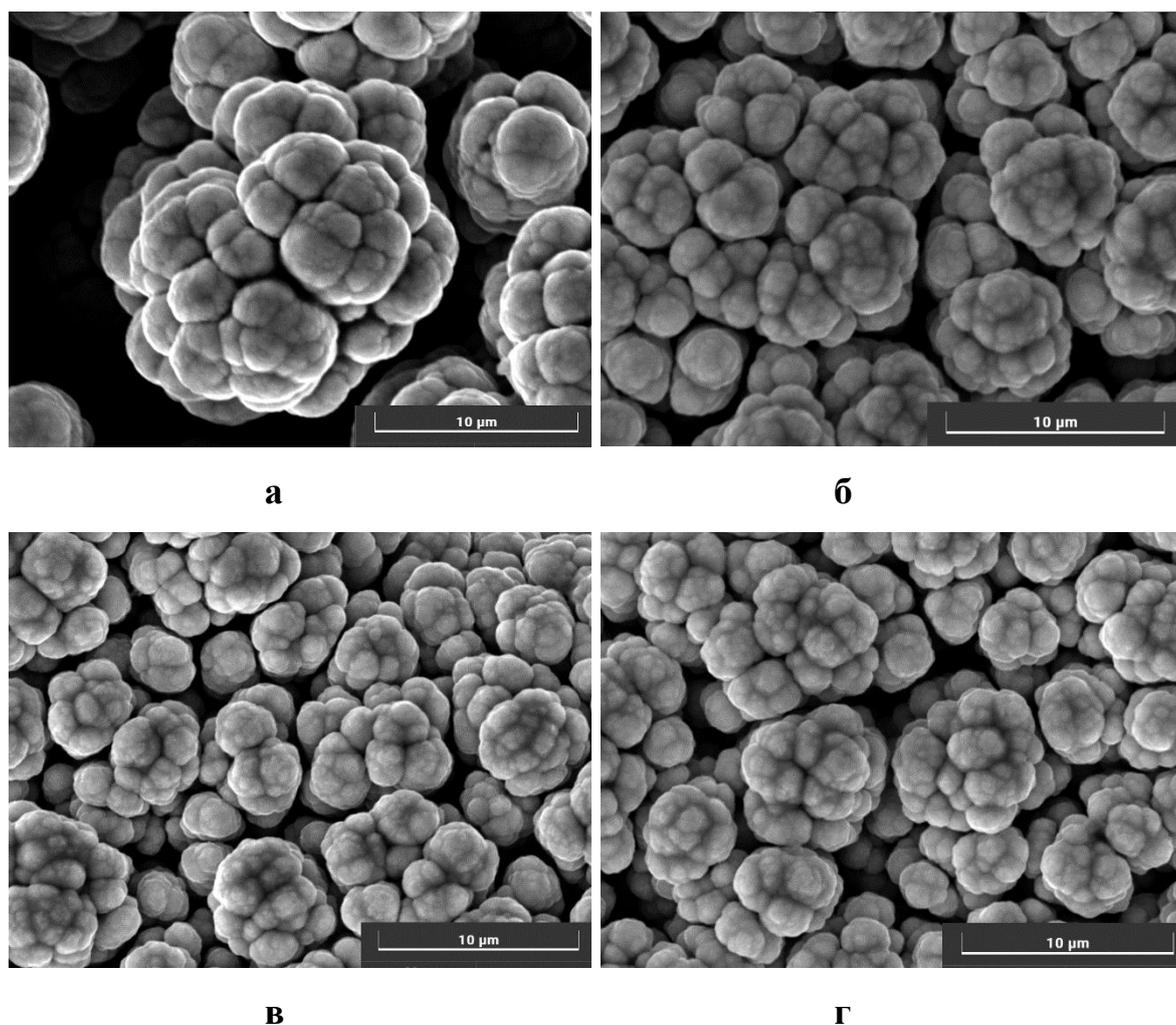


Рисунок 28 – Внешний вид дендритов, образующих структуру никелевых пен;  $i = 0,3$  (а),  $0,6$  (б),  $0,9$  (в) и  $1,2$  (г)  $A/cm^2$

Изменение толщины пористых никелевых пен, полученных при разных плотностях тока, представлено на Рис. 29. Полученные экспериментальные значения высоты осадков хорошо аппроксимировались эмпирическим ур. 34, величина коэффициентов  $h_0$  и  $\tau$  которого представлены в Таблице 6. По полученным данным видно, что с ростом плотности тока скорость осаждения пен увеличивается.

На основе полученных данных (Рис. 29) в течение выбранного времени осаждения скорость роста осадков близка к постоянной, поэтому можно сказать, что происходит формирование дендритного осадка, который обладает однородной структурой по всей толщине [149].

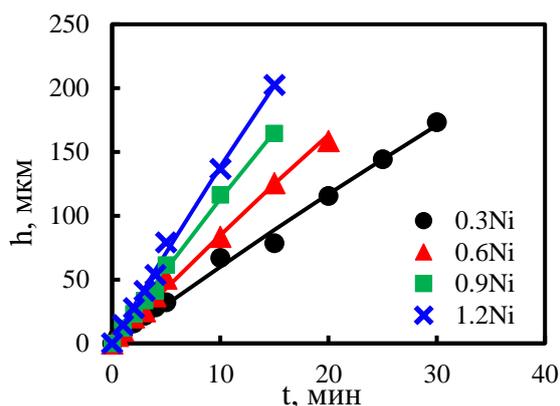


Рисунок 29 – Изменение толщины пористых никелевых осадков, полученных при разных габаритных плотностях тока, от времени

Таблица 6. Влияние габаритной плотности тока осаждения пен на коэффициенты эмпирического ур. (34) зависимости толщины осадков от времени

Тип осадка	$h_0$	$\tau$	$h_0/\tau$ , см/мин	$\left. \frac{dh}{dt} \right _{t \rightarrow 0}$ , см/мин (экспериментальные данные)
0.3Ni	0,115	186,3	0,0006	0,00065
0.6Ni	0,116	131,4	0,0009	0,00099
0.9Ni	0,123	103,4	0,0012	0,00119
1.2Ni	0,128	87,2	0,0015	0,00144

На основе данных о скорости роста осадков были рассчитаны радиус вершин дендритов ( $r_\delta$ ) и плотность их расположения ( $N$ ) в соответствии с ур. 48-52. Для расчета плотности расположения вершин дендритов на поверхности электрода необходимо учитывать, что на поверхности осадка имеются макропоры. Тогда, принимая во внимание долю поверхности, занятую макропорами ( $\theta_{macro}$ ), плотность расположения вершин дендритов равна:

$$N_{уд} = \frac{N}{(1-\theta_{macro}) \cdot S} \quad (60)$$

где  $S$  – геометрическая площадь поверхности электрода,  $m^2$

В соответствии с результатами расчета (Таблица 7) видно, что радиусы вершин дендритов, рассчитанные по скорости роста осадка, уменьшаются с увеличением плотности тока, а плотность расположения вершин дендритов,

наоборот, увеличивается. Данные результаты подтверждаются микрофотографиями полученных осадков (Рис. 28).

Таблица 7. Влияние габаритной плотности тока на радиус и количество вершин дендритов на поверхности осадка

Плотность тока осаждения, А/см <sup>2</sup>	$r_0$ , мкм	$N_{y0} \cdot 10^5$ , см <sup>-2</sup>
0,3	5,35	4,15
0,6	3,50	14,4
0,9	3,38	23,6
1,2	2,73	38,0

При осаждении пены важную роль играет процесс выделения водорода. По данным волюметрических измерений можно сказать, что скорость выделения водорода остается постоянной на протяжении электролиза вне зависимости от величины плотности тока (Рис. 30а).

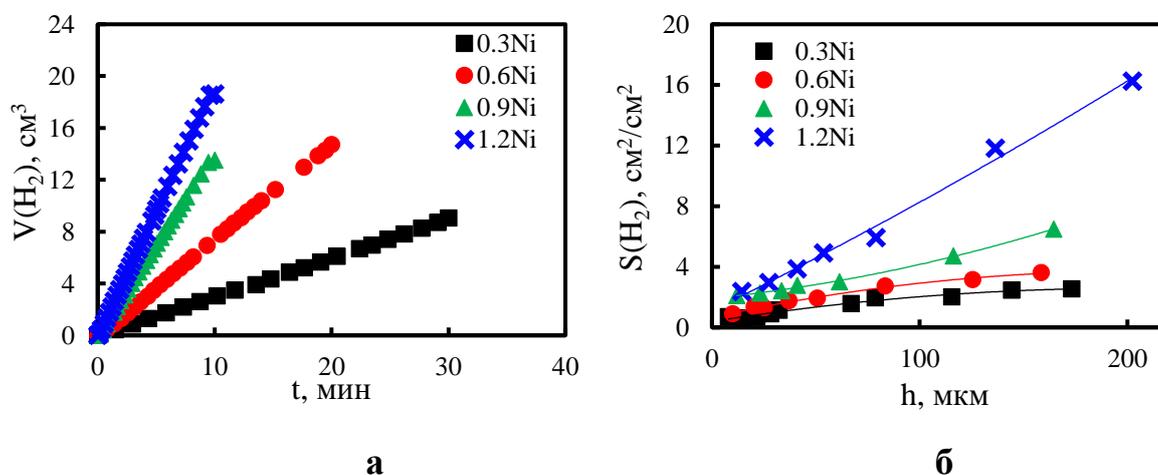


Рисунок 30 – Изменение объема водорода, выделяющегося во время роста пен, при разных габаритных плотностях тока осаждения и удельной эффективной площади поверхности выделения

При этом скорость выделения водорода ( $\frac{dV_{H_2}}{dt}$ , мл/мин) и выход по току водорода увеличиваются с ростом плотности тока осаждения пен (Таблица 8).

Таблица 8. Влияние габаритной плотности тока осаждения пен на скорость выделения водорода и выход по току

Плотность тока осаждения, А/см <sup>2</sup>	$\frac{dV_{H_2}}{dt}$ , см <sup>3</sup> /мин	Вт (Ni)	Вт (H <sub>2</sub> )
0,3	0,30	0,74	0,26
0,6	0,74	0,65	0,35
0,9	1,35	0,60	0,40
1,2	1,86	0,56	0,44

С ростом габаритной плотности тока осаждения увеличиваются скорость выделения водорода и скорость роста никелевого осадка, а также выход по току водорода (Таблица 8). Таким образом, увеличение плотности тока осаждения пен приводит к интенсификации процесса выделения водорода.

В соответствии с ур. 40-46 была рассчитана эффективная поверхность, на которой происходит выделение водорода во время осаждения никелевых пен при различных плотностях тока. По полученным результатам (Рис. 30б) видно, что с увеличением тока, при котором получали пены, величина  $S(H_2)$  существенно возрастает. При высоких плотностях тока увеличивается скорость роста осадка, дендриты растут быстрее и с большим количеством более тонких ветвей (Таблица 7), что приводит к формированию более развитой поверхности осадка. В связи с этим возрастает площадь, доступная для выделения водорода (Рис. 30б).

Увеличение количества водорода при изменении плотности тока осаждения пен от 0,3 до 1,2 А/см<sup>2</sup> оказывает существенное влияние на структуру полученных осадков, а именно на количество и размер макропор (Рис. 31). В целом, при увеличении плотности тока наблюдалось увеличение количества макропор и уменьшение их диаметра, что согласуется с литературными данными [74, 102, 111]. Подобные зависимости объясняются увеличением скорости выделения водорода и, соответственно, уменьшением времени нахождения пузырька газа на поверхности электрода. В этом случае коалесценция пузырьков водорода затруднена, что способствует образованию большого числа макропор малого диаметра.

При плотностях тока 0,3 и 0,6 А/см<sup>2</sup> количество макропор увеличивается соответственно до 130 и 440 мм<sup>-2</sup> по мере роста осадка (Рис. 31а), а затем плавно

снижается. При этом средний диаметр макропор монотонно увеличивается от 18 до 50 мкм для пен 0.3Ni и от 18 до 40 мкм для 0.6Ni (Рис. 31в). Для данных образцов наблюдается большой разброс по размерам пор (Приложение А), что свидетельствует о постепенном формировании пористой структуры. На поверхности образцов 0.9Ni количество макропор увеличивается до 900 мм<sup>-2</sup> при толщине осадка 60 мкм. Дальнейший рост осадка приводит к уменьшению количества пор и увеличению их размеров (Приложение А).

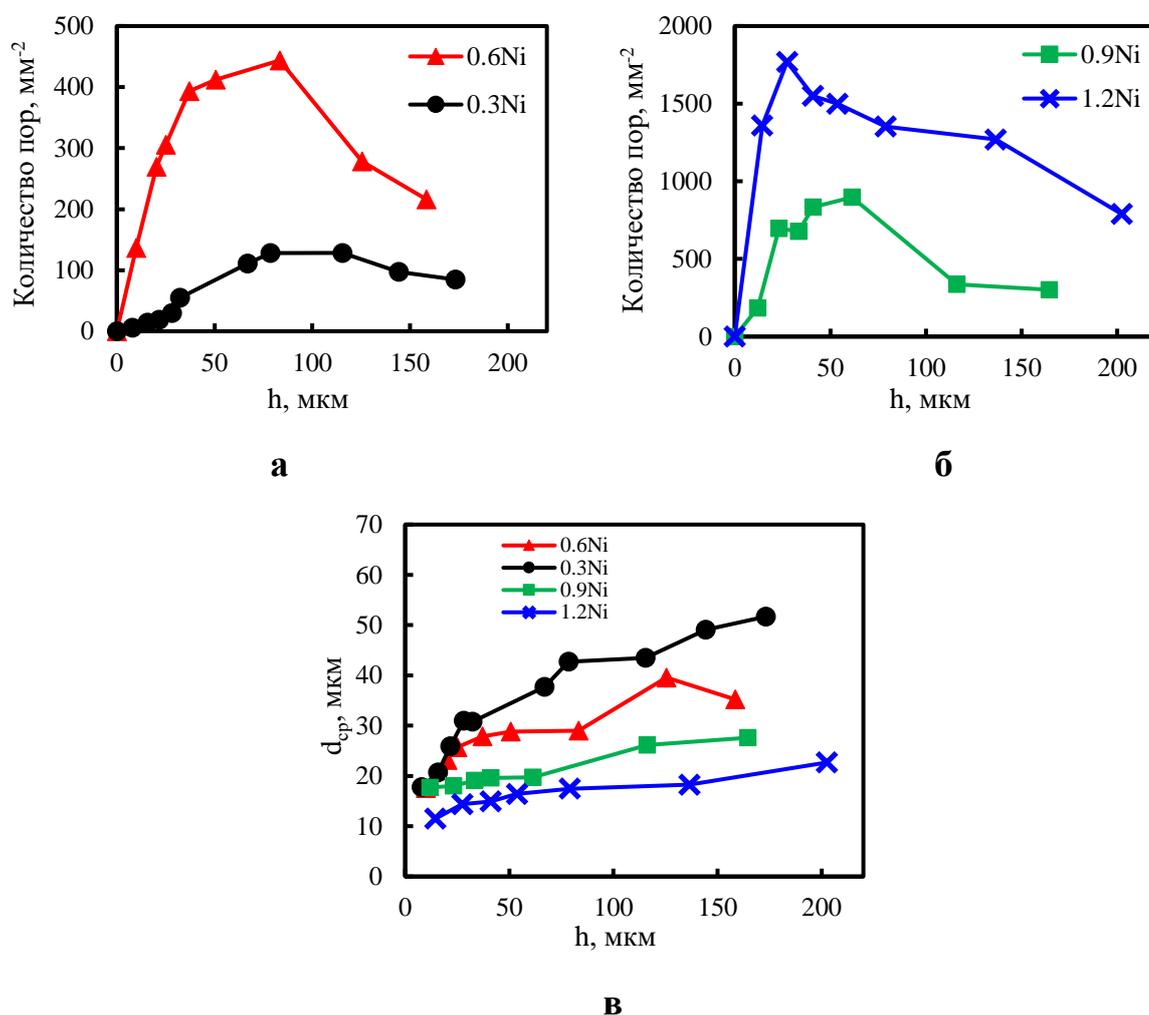


Рисунок 31 – Изменение количества макропор (а, б) и их среднего диаметра (в) по толщине никелевых пен, полученных при габаритных плотностях тока 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>

При повышении плотности тока до 1.2 А/см<sup>2</sup> формирование структуры матрицы (образование более 1600 макропор на 1 мм<sup>2</sup>) заканчивается при толщине

осадка 30 мкм, а затем количество макропор плавно уменьшается, но остается очень высоким (Рис. 31б). Основная часть макропор образцов 1.2Ni имеет размеры, не превышающие 30 мкм (Приложение А).

Таким образом, скорость выделения водорода во время осаждения никелевых пен оказывает влияние на их структурные параметры (количество и размеры макропор). При небольших скоростях выделения водорода пузырьки газа задерживаются на поверхности электрода достаточно для их коалесценции время. В связи с этим для малых плотностей тока наблюдалась зависимость количества пор и их размеров от времени осаждения. При высоких скоростях выделения водорода пузырьки быстро достигают критического диаметра и сразу отрываются от поверхности, следовательно, структура пен более стабильна и не меняется во времени [150].

По микрофотографиям поверхности осадков 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni была определена доля макропор  $\theta_{\text{macro}}$  (ур. 37). Согласно экспериментальным данным, представленным на Рис. 32, доля поверхности, занятой макропорами, имеет максимум и увеличивается с ростом плотности тока осаждения пен, что хорошо согласуется с данными об изменении количества и диаметров макропор (Рис. 31).

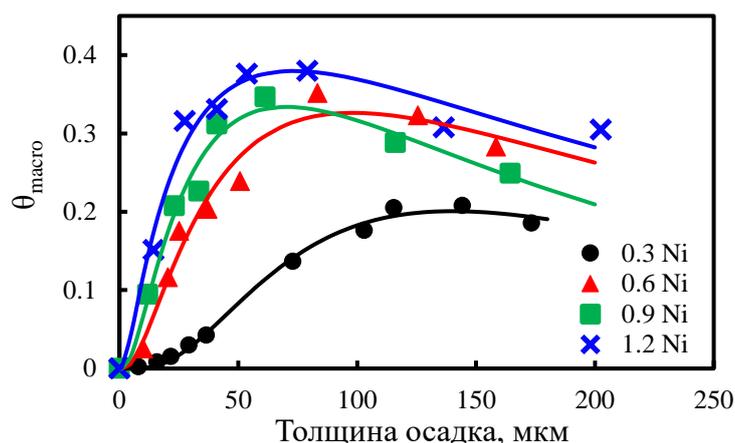


Рисунок 32 – Изменение доли поверхности, занятой макропорами, по толщине осадков, полученных при плотностях тока 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>; маркеры – экспериментальные данные, линия – аппроксимация по ур. 38

Увеличение  $\theta_{\text{macro}}$  связано с изменением количества макропор и их диаметра, а снижение величины данного параметра может происходить вследствие слияния нескольких макропор в одну, что хорошо видно на Рис. 33.

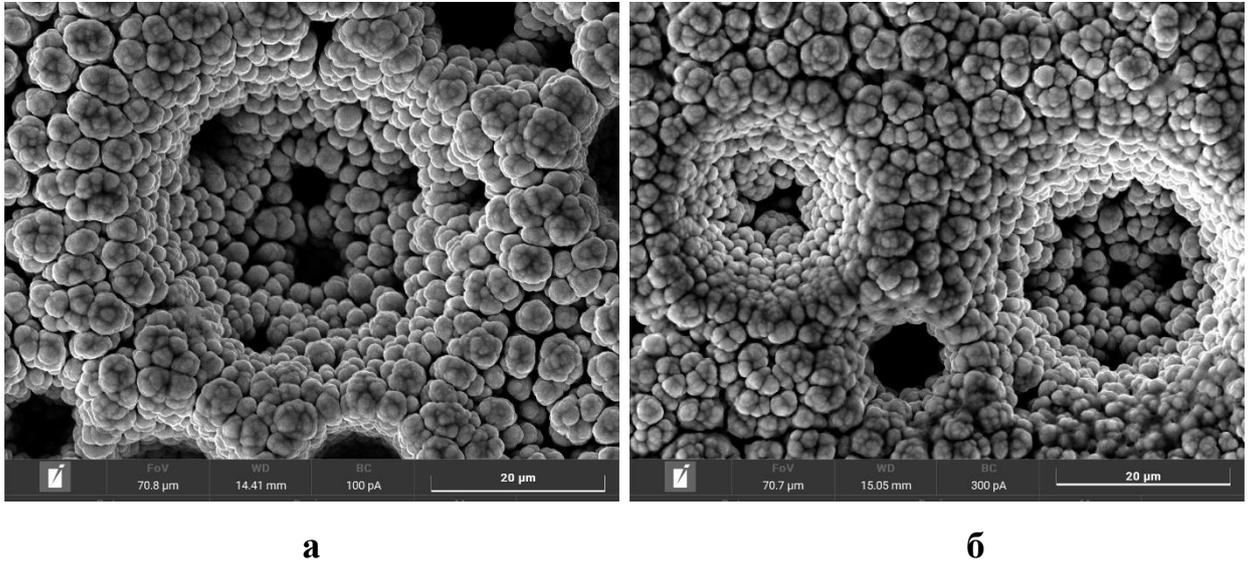


Рисунок 33 – Крупные макропоры, образовавшиеся вследствие слияния более мелких макропор. Условия осаждения: а – 0.9Ni, б – 1.2Ni; t = 5 мин

Полученные экспериментальные значения  $\theta_{\text{macro}}$  были аппроксимированы с помощью функции логнормального распределения (ур. 38). Как следует из приведенных в Таблице 9 данных, параметры распределения  $\sigma$  и  $\mu$  для всех пористых осадков близки по порядку величины.

Таблица 9. Значения коэффициентов ур. 38, описывающего изменение доли макропор по толщине осадка, и коэффициент детерминации для никелевых пен, полученных при разных габаритных плотностях тока

Плотность тока осаждения, А/см <sup>2</sup>	Значения коэффициентов и $R^2$			
	$a$	$\sigma$	$\mu$	$R^2$
0,3	73,94	0,78	5,54	0,99
0,6	155,98	1,08	5,76	0,98
0,9	114,59	1,08	5,43	0,98
1,2	212,32	1,30	5,99	0,97

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. 32) со значениями, рассчитанными по аппроксимирующему уравнению (ур. 38), свидетельствует о стохастической природе процесса формирования системы макропор [148].

Как было показано выше (раздел 3.1.3), микропористость оказывает влияние на общую пористость осадков при их малой толщине, а по мере роста пен доля микропор уменьшается. В связи с этим в качестве основной характеристики пористой структуры осадков, полученных при высоких токах, рассматривали долю макропор и макропористость.

На основе данных о доли поверхности, занятой макропорами ( $\theta_{macro}$ ), и высоте осадка ( $h$ ) можно оценить макропористость осадков. Макропористость представляет собой отношение объема макропор ( $V_{macro}$ ) к объему осадка ( $V_{oc}$ ):

$$\beta_{macro} = V_{macro} / V_{oc} \quad (61)$$

Объем макропор представляет собой произведение площади поперечного сечения макропор на фронте роста осадка ( $S_{macro}$ ) на их глубину. Поскольку макропоры представляют собой открытые каналы, уходящие вглубь осадка (Рис. 8г), то толщину слоя осадка ( $h$ ) принимали за среднюю глубину пор:

$$V_{macro} = S_{macro} \cdot h \quad (62)$$

Было установлено, что диаметр макропор меняется по толщине осадка (Рис. 31в). Это приводит к изменению пористости никелевых пен. Поэтому  $V_{macro}$  для осадков разной толщины определяли по экспериментальным значениям  $S_{macro,i}$  с помощью численного интегрирования зависимости площади макропор от толщины пены по уравнению:

$$V_{macro} = \sum_{i=1}^M \left[ \frac{(S_{macro_i} + S_{macro_{i+1}}) \cdot (h_{i+1} - h_i)}{2} \right] \quad (63)$$

здесь  $h_i$  – толщина  $i$ -го осадка, мкм;  $i = 0 \dots M$  – номер образца пены,  $M$  – количество образцов осадков различной толщины, полученных за разное время электролиза.

$$S_{macro,i} = \theta_{macro,i} \cdot S_{геом} \quad (64)$$

При  $i = 0$  время электролиза равно 0, соответственно,  $h_i = 0$  и  $S_{macro,i} = 0$ .  $S_{геом}$  – геометрическая площадь поверхности осадка, см<sup>2</sup>.

Макропористость, как долю макропор в объеме осадка, определяли с учетом ур. 62-64:

$$\beta_{macro} = V_{macro} / V_{oc} = \frac{1}{h} \int_0^h \theta_{macro}(h) dh \quad (65)$$

Значения макропористости для никелевых пен разной толщины ( $h$ ), рассчитанные на основе экспериментальных данных, представлены маркерами на Рис. 34. Макропористость существенно возрастает при изменении плотности тока осаждения от 0,3 до 1,2 А/см<sup>2</sup>. Причем это увеличение значительное: от 0,13 для пен, полученных при 0,3 А/см<sup>2</sup> ( $h = 173$  мкм), до 0,31 для плотности тока 1,2 А/см<sup>2</sup> ( $h = 202$  мкм).

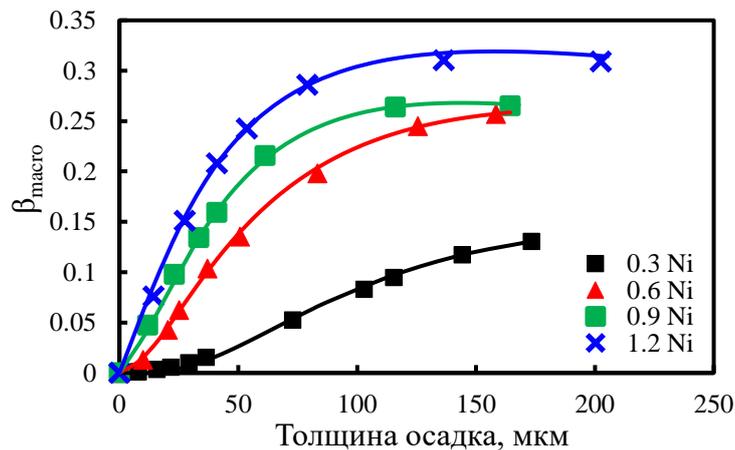


Рисунок 34 – Зависимость макропористости от толщины пен, полученных при разных габаритных плотностях тока; маркеры – значения, определенные на основе экспериментальных величин  $\theta_{macro}$ , линии – расчет по ур. (66)

С учетом найденных коэффициентов  $a$ ,  $\sigma$  и  $\mu$  (Таблица 9) было проведено численное интегрирование логнормальных зависимостей  $\theta_{macro}(H)$ , что

позволило рассчитать объем макропор при любой толщине осадка ( $h$ ) и макропористость:

$$\beta_{macro} = \frac{1}{h} \int_0^h \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma^2} (\ln(H) - \mu)^2 \right] dh \quad (66)$$

Кривые, рассчитанные по ур. (66) (Рис. 34), хорошо соотносятся с  $\beta_{macro}$ , которые определяли по экспериментальным значениям  $\theta_{macro}$ , что говорит о применимости ур. 66 для описания процесса формирования пористой структуры никелевых пен.

В целом увеличение плотности тока приводит к росту количества макропор и уменьшению их диаметра. При низких плотностях тока происходит генезис пористой структуры, что приводит к неоднородности размеров и количества пор по толщине осадка. В то же время при высоких плотностях тока формирование структуры матрицы заканчивается в первые минуты электролиза, после этого доля макропор мало изменяется.

### 3.4 Влияние импульсного режима на структуру пен никеля

Известно [128-131, 133, 136], что использование импульсных режимов задания тока или потенциала позволяет менять морфологию получаемого осадка за счет изменения параметров: амплитуды импульса, длительности импульса и паузы. Поскольку структура осадков оказывает значительное влияние на их каталитические свойства, то интересным представлялось изучение влияния импульсного режима на структуру пористых никелевых пен. Для исследований был выбран импульсный режим, представляющий собой чередование импульсов постоянного тока и пауз. Длительность импульсов была выбрана на основе предварительных исследований [151], которые позволили определить минимальное время, необходимое для осаждения дендритного осадка и формирования пузырьков газа.

### *3.4.1 Влияние параметров импульсных режимов на пористую структуру осадков*

Длительность импульса тока для исследованных режимов составляла 5, 10 и 15 секунд, а длительность паузы 3, 5 и 10 секунд. Плотность тока импульса составляла 0,3 и 1,2 А/см<sup>2</sup> в расчете на геометрическую площадь электрода. Исследования электрокаталитических свойств никелевых пен, о чем подробно будет написано в 4 главе, показали, что максимальный эффект наблюдается у пен никеля толщиной 67 мкм (габаритная плотность тока осаждения 0,3 А/см<sup>2</sup>) и 136 мкм (габаритная плотность тока осаждения 1,2 А/см<sup>2</sup>), которые осаждали в течение 10 минут. В связи с этим количество электричества в импульсных режимах было одинаковым и равным количеству электричества при электролизе на постоянном токе: 180 и 720 Кл при величине тока 0,3 и 1,2 А/см<sup>2</sup> соответственно. Исходная поверхность электродов была равна 1 см<sup>2</sup>. Обозначения пен, полученных в импульсном режиме, представлены в разделе 2.1.2.

Изменение потенциала во время осаждения пористых никелевых пен для образцов 0.3Ni<sub>15/5</sub>, 0.3Ni<sub>5/10</sub>, 1.2Ni<sub>15/5</sub>, и 1.2Ni<sub>5/10</sub> представлено на Рис. 35 и в Приложении Б.

При увеличении тока импульса от 0,3 до 1,2 А/см<sup>2</sup> начальный потенциал становится более отрицательным. В процессе роста осадка потенциал смещается в область положительных значений вследствие развития поверхности. Длительность импульса не оказывает существенного влияния на величину потенциала и ее изменение в ходе осаждения пен.

В случае низкой плотности тока (0,3 А/см<sup>2</sup>) потенциал изменяется в процессе электролиза на 70-80 мВ, что свидетельствует о постоянстве плотности тока выделения водорода, тогда как при амплитуде тока 1,2 А/см<sup>2</sup> изменение потенциала составляет 440-500 мВ, то есть происходит уменьшение интенсивности выделения водорода в процессе роста осадка.

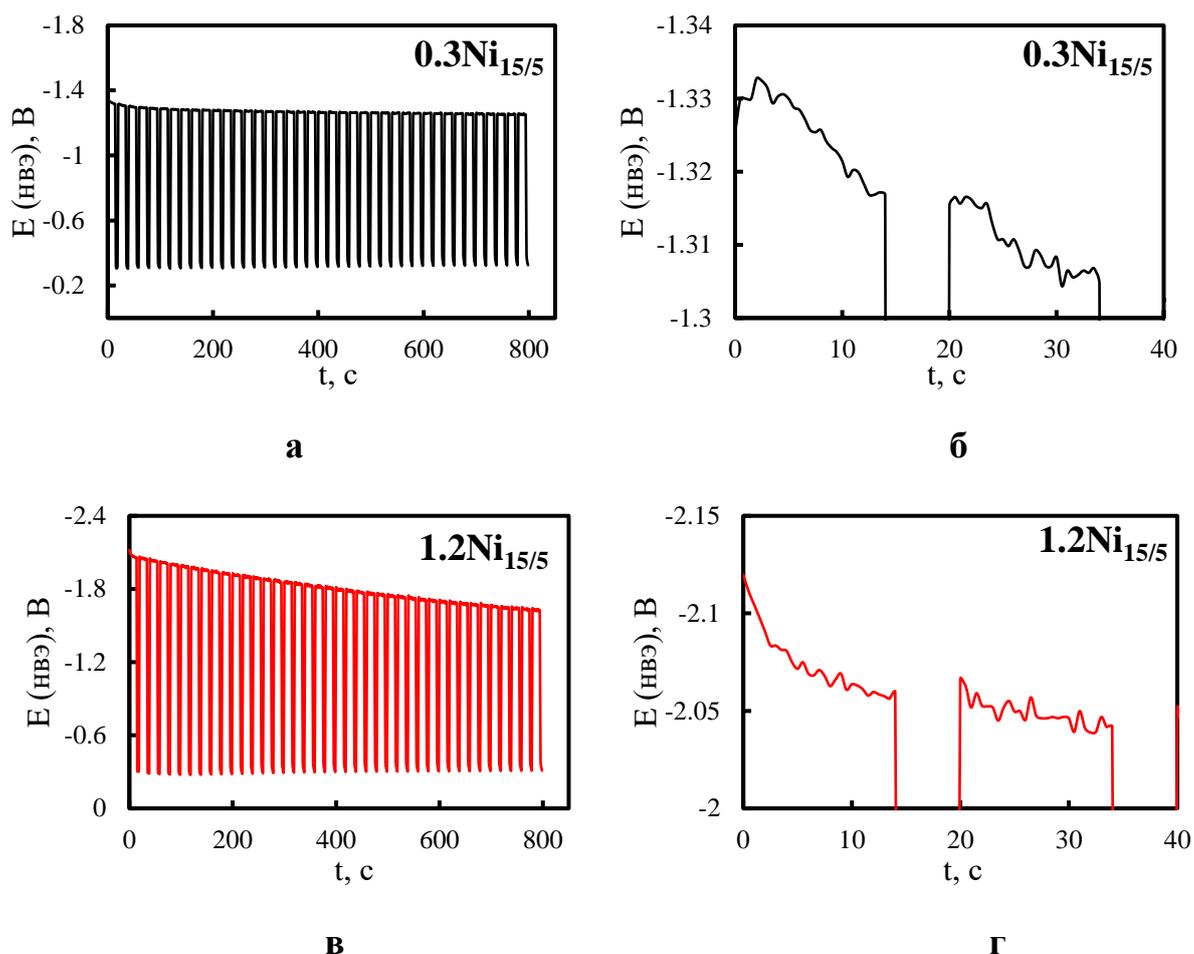


Рисунок 35 – Кривые изменения потенциала в процессе электроосаждения пен в импульсном режиме,  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}}$ : 15 с/ 5 с. Амплитуда импульса тока,  $\text{A/cm}^2$ : а, б – 0,3 и в, г – 1,2.

Значения толщины пористых осадков никеля, выхода по току никеля и водорода представлены в Таблице 10.

Выход по току водорода (Таблица 10) в импульсных режимах и в условиях постоянного тока близки. Надо отметить, что при обеих плотностях тока осаждения немного более высокий выход по току водорода наблюдался в режиме 10/3 (время импульса 10с, время паузы 3 с).

При одинаковом количестве пропущенного электричества толщина осадков ( $h$ ), полученных в импульсных режимах при токе  $0,3 \text{ A/cm}^2$ , была меньше, чем у пен, которые осаждали при постоянном токе (Таблица 10), а при плотности тока осаждения  $1,2 \text{ A/cm}^2$  различия в толщине осадков незначительные.

Таблица 10. Влияние режима электроосаждения на выход по току, толщину и морфологию пористых осадков никеля

Параметры режима электролиза $t_{н}/t_{п}$	Плотность тока осаждения пен									
	0,3 А/см <sup>2</sup>					1,2 А/см <sup>2</sup>				
	Вт (Ni)	Вт (H <sub>2</sub> )	$h$ , мкм	$r_e$ , мкм	$N_{y\delta} \cdot 10^5$ , см <sup>-2</sup>	Вт (Ni)	Вт (H <sub>2</sub> )	$h$ , мкм	$r_e$ , мкм	$N_{y\delta} \cdot 10^6$ , см <sup>-2</sup>
0/0	0,74	0,26	67	5,09	4,8	0,62	0,38	136	2,49	4,7
5/3	0,70	0,30	61	5,55	4,2	0,68	0,32	132	2,58	3,9
5/5	0,72	0,28	56	6,13	4,1	0,69	0,31	136	2,50	4,1
5/10	0,73	0,27	45	7,56	3,3	0,70	0,30	131	2,59	4,0
10/3	0,72	0,28	59	5,74	4,3	0,64	0,36	135	2,51	3,8
10/5	0,73	0,27	54	6,25	3,9	0,66	0,34	136	2,50	4,0
10/10	0,73	0,27	51	6,67	3,7	0,67	0,33	136	2,50	4,1
15/3	0,74	0,26	46	7,36	2,9	0,71	0,29	135	2,52	3,3
15/5	0,73	0,27	52	6,50	3,8	0,73	0,27	136	2,51	4,7
15/10	0,74	0,26	51	6,72	3,9	0,73	0,27	131	2,60	4,6

В течение времени осаждения пен скорость их роста существенно не изменялась, поэтому по ур. 16 и 25 были рассчитаны радиусы вершин ветвей дендритов ( $r_e$ ) и их количество ( $N_{y\delta}$ ). Из анализа полученных результатов (Таблица 10) следует, что при переходе от гальваностатического к импульсным режимам радиус ветвей дендритов увеличивается, а плотность их расположения на фронте роста осадка немного уменьшается, особенно при амплитуде импульсов 0,3 А/см<sup>2</sup>. Причем, при постоянном импульсе (5 и 10 секунд) с увеличением времени паузы толщина осадков уменьшается, а размер ветвей увеличивается. Причиной изменения морфологии дендритных частиц являются концентрационные изменения у поверхности фронта роста пористого осадка и в его глубине. Во время паузы происходит выравнивание концентрации разряжающихся ионов в глубине осадка за счет диффузии ионов никеля из объема раствора, а также вследствие перемешивания раствора в приэлектродном пространстве при отрыве пузырьков газа. В результате концентрационных изменений при последующем импульсе осаждение металла происходит при меньших диффузионных затруднениях, что способствуют утолщению ветвей.

В Таблице 11 представлены значения структурных характеристик пористых осадков (количество пор на единице поверхности и их средний диаметр, а также доля поверхности, занятой макропорами), полученных при постоянном токе и разных импульсных режимах.

В зависимости от амплитуды тока импульсного режима структурные характеристики никелевых пен меняются по-разному. На поверхности пен, полученных в импульсном режиме при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ , количество макропор и доля их на поверхности ( $\theta_{macro}$ ) больше, а их диаметр меньше по сравнению с пенами, которые осаждали в гальваностатическом режиме (Таблица 11, Приложение В). При плотности тока  $1,2 \text{ A/cm}^2$ , наоборот, формируются пены, на поверхности которых количество пор существенно меньше, а их размеры больше (Приложение В) по сравнению с пенами, синтезированными в режиме постоянного тока.

Таблица 11. Влияние режима электроосаждения на размер, количество макропор и долю поверхности, занятую макропорами

Параметры режима электролиза $t_H/t_P$	Плотность тока осаждения пен					
	$0,3 \text{ A/cm}^2$			$1,2 \text{ A/cm}^2$		
	$N, \text{ мм}^{-2}$	$d_{cp}, \text{ мкм}$	$\theta_{macro}$	$N, \text{ мм}^{-2}$	$d_{cp}, \text{ мкм}$	$\theta_{macro}$
0/0	111	42	0,14	1269	18	0,31
5/3	139	32	0,14	232	33	0,22
5/5	166	30	0,15	252	32	0,23
5/10	188	30	0,17	245	32	0,23
10/3	176	31	0,17	300	29	0,23
10/5	183	29	0,15	280	30	0,24
10/10	170	32	0,16	301	30	0,24
15/3	154	32	0,15	255	29	0,22
15/5	166	31	0,15	336	30	0,29
15/10	228	29	0,18	396	26	0,29

Как было показано выше (раздел 3.3), влияние величины внешнего тока на структуру пористых осадков никеля связано с интенсивностью выделения водорода. В случае импульсных режимов существенное влияние на формирование динамической матрица пузырьков водорода и соответственно структуры осадка

оказывает наличие периодически повторяющихся пауз. Во время пауз внешний ток равен нулю и выделение водорода (как и осаждение никеля) не происходит, но протекают процессы слияния пузырьков газа, образовавшихся на поверхности электрода во время импульсов, и удаление их с поверхности осадка. Именно с этим связано увеличение количества и уменьшение диаметра макропор на пенах, которые осаждали в импульсном режиме при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ . При постоянном токе образовавшиеся пузырьки за счет слияния (коалесценции) достигают определенного («критического») размера, после чего отрываются от поверхности осадка, тогда как в импульсном режиме отключение тока в момент паузы способствует отрыву пузырьков более мелкого размера (Таблица 11).

При плотности тока  $1,2 \text{ A/cm}^2$  скорость выделения пузырьков водорода намного выше, чем при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ . В условиях постоянного тока образуется много мелких пузырьков, которые интенсивно удаляются с поверхности растущего осадка. В импульсных режимах в период пауз поток вновь образующихся пузырьков прекращается и становится возможным слияние мелких пузырьков в более крупные, следствием чего и является формирование пористых структур с меньшим количеством крупных пор по сравнению с пенами, полученными в гальваностатическом режиме (Таблица 11).

Параметры импульсного режима электролиза (длительность импульса и паузы) оказывают некоторое влияние на структуру осадков только при использовании импульсного режима с амплитудой тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ . Увеличение времени паузы при фиксированной длительности импульса тока приводит к росту количества пор.

В целом можно сказать, что использование импульсного режима с амплитудой  $0,3 \text{ A/cm}^2$  для получения пен никеля приводит к формированию осадков, у которых количество макропор и доля поверхности, занятая крупными порами выше, чем у пен, синтезированных в гальваностатическом режиме при таком же токе. При этом представляет интерес режим, состоящий в чередовании импульсов длительностью 10 секунд и паузы 3 секунды, поскольку при

использовании этого режима отмечено достаточно высокое значение доли поверхности, занятой макропорами.

### 3.4.2 Формирование структуры никелевого осадка в процессе импульсного электролиза

Для исследования динамики электроосаждения осадков в условиях импульсного электролиза был выбран режим, состоящий из последовательного задания импульса тока длительностью 10 с и паузы – 3 с. Величина тока во время импульсов соответствовала плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$  в расчете на геометрическую поверхность. Длительность импульсов тока без учета времени пауз составляла 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 минут. Образцы, полученные в импульсном режиме, обозначены как  $0.3\text{Ni}_\text{и}$ .

На Рис. 36 представлена хронопотенциограмма, полученная во время осаждения пористого никелевого осадка в выбранном импульсном режиме.

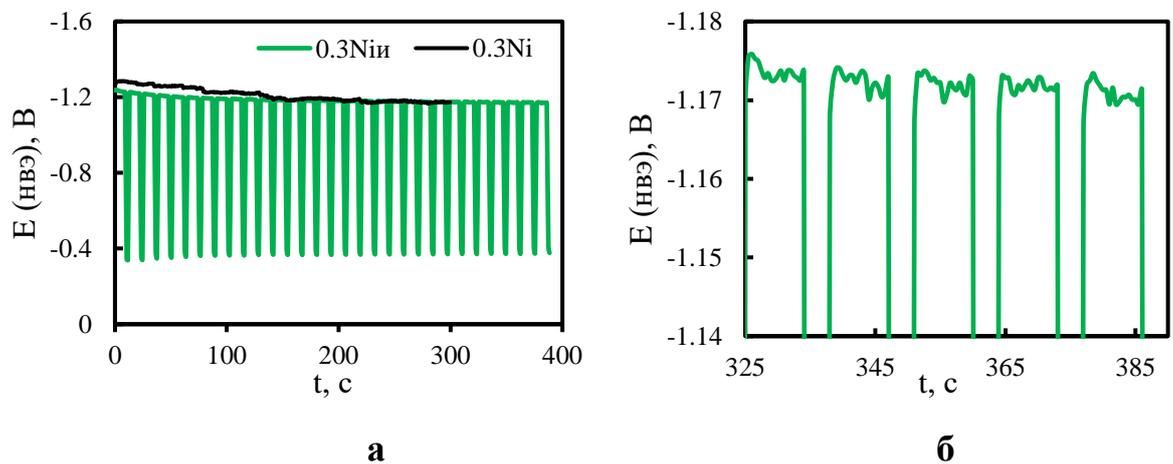


Рисунок 36 – Изменение потенциала при получении пен никеля в импульсном и гальваностатическом режимах (а) и фрагмент хронопотенциограммы (б); количество электричества в обоих случаях – 90 Кл

Во время импульса тока происходило формирование дендритного осадка и образование пузырьков водорода. Как видно из представленных данных,

потенциал электрода во время осаждения в импульсном режиме 10/3 был близок к потенциалу, который наблюдался при осаждении пен никеля в гальваностатическом режиме (Рис. 36а).

Скорость роста осадка в импульсном режиме была меньше по сравнению с гальваностатическим (Рис. 37). Как было отмечено ранее, уменьшение скорости роста пористого осадка связано с тем, что во время пауз происходит выравнивание концентрации разряжающихся ионов в глубине и в объеме раствора, что способствует снижению диффузионных ограничений для разряда ионов никеля в последующем импульсе. Экспериментальные значения высоты осадков (Рис. 37), полученных в импульсном режиме при различном времени осаждения, хорошо аппроксимировались при помощи ур. 34-35. Результаты расчета представлены в Таблице 12.

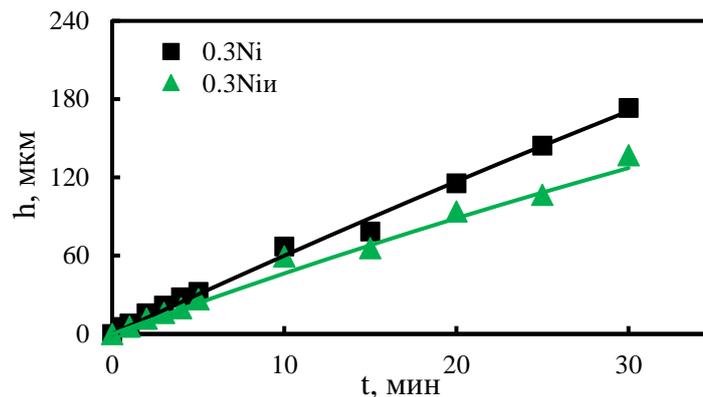


Рисунок 37 – Изменение высоты осадков, полученных в гальваностатическом (0.3Ni) и импульсном режиме (0.3Ni<sub>и</sub>); для импульсного режима указано время осаждения без учета пауз

Таблица 12. Коэффициенты эмпирического ур. (34) зависимости толщины пен 0.3Ni<sub>и</sub> и 0.3Ni от времени электролиза

Режим осаждения	$h_0$	$\tau$	$h_0/\tau$ , см/мин	$\left. \frac{dh}{dt} \right _{t \rightarrow 0}$ , см/мин (экспериментальные данные)
0.3Ni	0,115	186,3	0,0006	0,00065
0.3Ni <sub>и</sub>	0,052	107,7	0,0005	0,00056

Использование импульсного режима оказывает влияние на пористую структуру пен никеля. Как видно на представленных микрофотографиях внешней поверхности осадков (Рис. 38), при задании импульсного режима наблюдается уменьшение размеров и увеличение количества макропор, которые образуются на поверхности электрода в местах, занятых пузырьками водорода во время электролиза. Для осадка, полученного в импульсном режиме, характерно более плотное расположение дендритов, что, по-видимому, способствует уменьшению микропористости (Рис. 38).

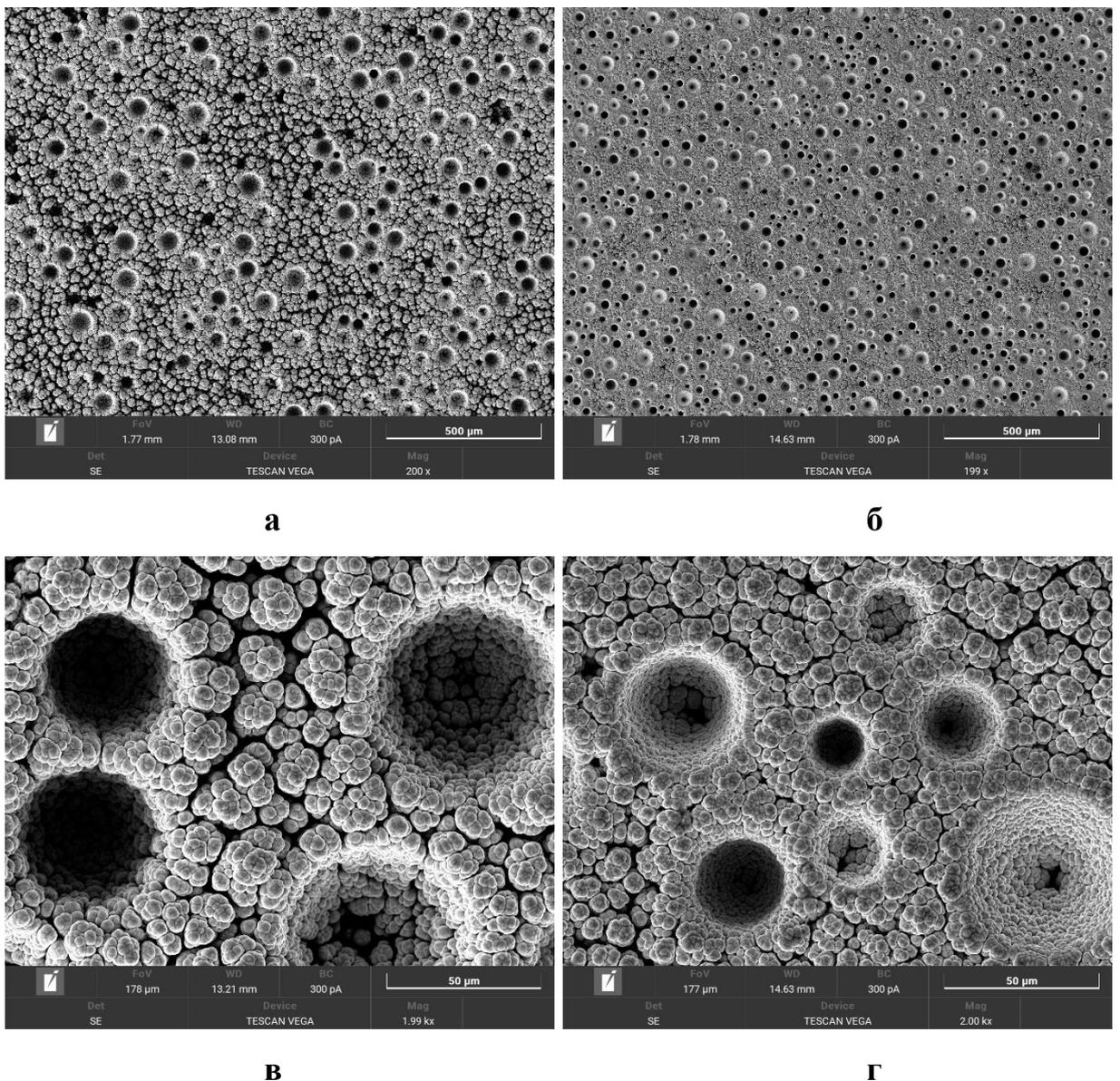


Рисунок 38 – Микрофотографии поверхности никелевых пен, полученных в гальваностатическом (а, в) и импульсном режимах (б, г);  $Q = 360$  Кл

Характер изменения количества макропор по толщине осадка в импульсном электролизе соответствует гальваностатическому (Рис. 39а). На графике зависимости количества макропор от толщины наблюдается максимум, приходящийся на высоту осадка около 100 мкм. Затем наблюдается уменьшение количества пор. Размеры пор (Рис. 39б) для пен  $0.3Ni_{и}$  увеличиваются вплоть до толщины  $\approx 50$  мкм, а при дальнейшем росте осадка остаются практически постоянными. В целом в импульсном режиме образуются более мелкие макропоры по сравнению с гальваностатическим режимом. Можно предположить, что за время импульса пузырьки не успевают достичь больших размеров, а отключение тока во время паузы способствует их отрыву от поверхности. Это приводит к появлению большого количества макропор малого размера.

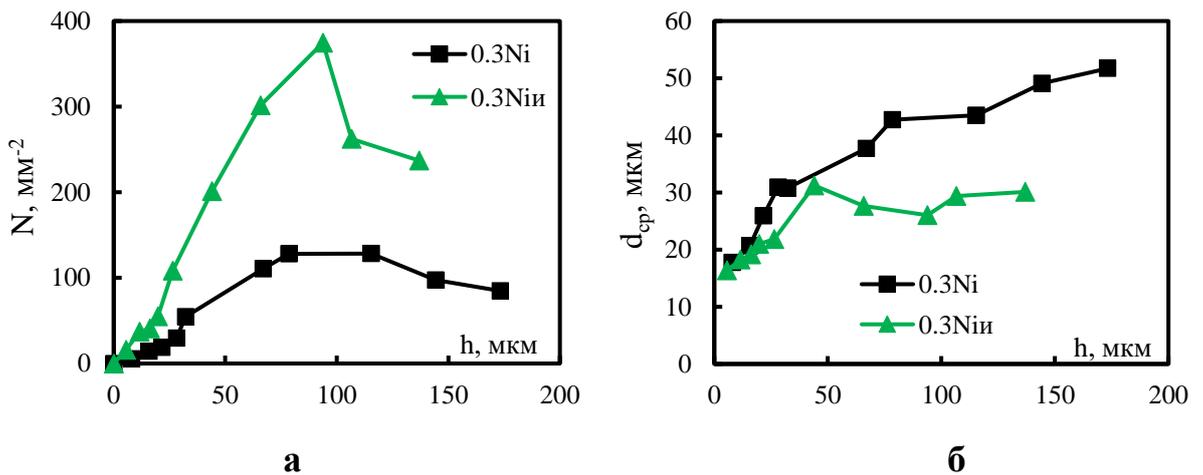


Рисунок 39 – Изменение количества (а) и размеров (б) макропор для пен, осажденных в гальваностатическом ( $0.3Ni$ ) и импульсном режимах ( $0.3Ni_{и}$ )

На основе анализа микрофотографий определены экспериментальные значения доли поверхности, занятой макропорами  $\theta_{macro}$ . Доля поверхности, занятая макропорами на пенах, полученных в импульсном режиме, постепенно увеличивается (Рис. 40), проходя через максимум (толщина  $\approx 70$  мкм). Причем на пенах, полученных в гальваностатическом режиме, максимум размытый, а для пен, осажденных в импульсном режиме, на кривой  $\theta_{macro} - h$  наблюдается ярко выраженный пик.

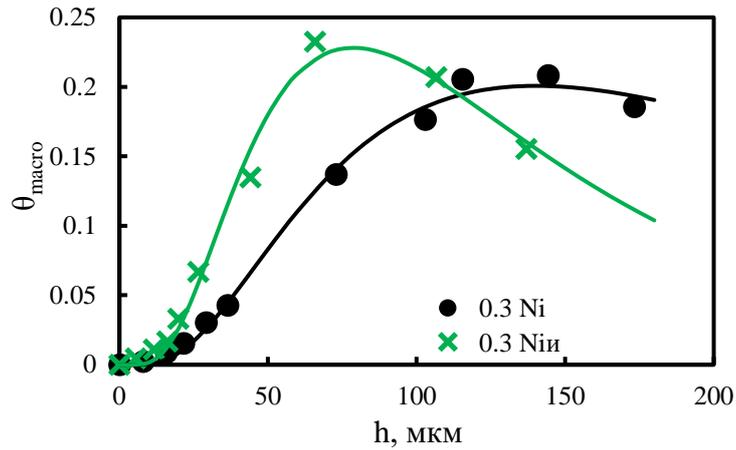


Рисунок 40 – Изменение доли поверхности, занятой макропорами по толщине пен, полученных в гальваностатическом и импульсном режимах; маркеры – экспериментальные данные, линии – аппроксимация по ур. (38)

Экспериментальные зависимости  $\theta_{macro}$  от толщины пен хорошо описываются с помощью функции логнормального распределения (Рис. 40). Результаты расчета коэффициентов логнормального распределения представлены в Таблице 13.

Таблица 13. Сравнение коэффициентов ур. (38) логнормального распределения, описывающего зависимость  $\theta_{macro}$  от толщины осадков, полученных в импульсном и гальваностатическом режимах.

Режим осаждения	Значения коэффициентов ур. (38) и $R^2$			
	$a$	$\sigma$	$\mu$	$R^2$
Постоянный ток 0.3Ni	73,94	0,78	5,54	0,99
Импульсный режим 0.3Ni <sub>и</sub>	36,35	0,61	4,75	0,97

Как видно из полученных данных (Таблица 13), коэффициенты  $a$ ,  $\sigma$  и  $\mu$  для гальваностатического и импульсного режимов имеют близкие значения. Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) в обоих случаях близок к единице, что говорит о возможности применения логнормального распределения для описания структурных свойств осадков, полученных в импульсном режиме.

В соответствии с ур. 61-66 на основе данных о доле поверхности, занятой макропорами ( $\theta_{macro}$ ) и высоте осадка ( $h$ ) была определена макропористость

никелевых осадков, полученных в импульсном режиме. Результаты расчета представлены на Рис. 41.

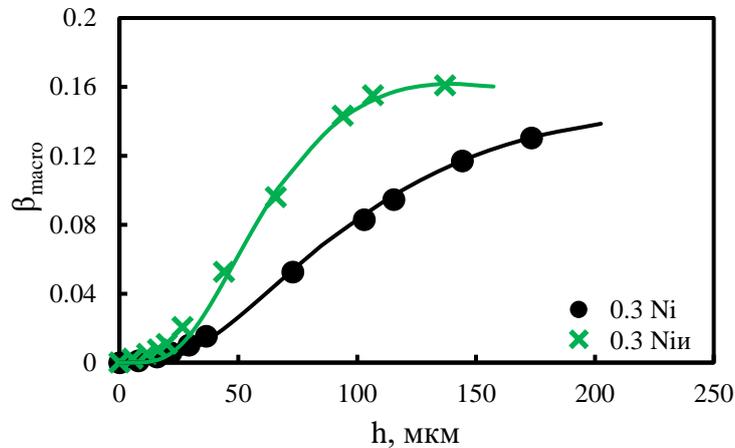


Рисунок 41 – Зависимость макropористости от толщины осадка; маркеры – значения определены на основе экспериментальных величин  $\theta_{macro}$ , линии – расчет по ур. (66)

Макropористость никелевых пен, которые осаждали в импульсном режиме, больше в сравнении с пенами, полученными в гальваностатических условиях, однако характер изменения  $\beta_{macro}$  в зависимости от толщины осадка остается неизменным. Макropористость плавно увеличивается с ростом  $h$ . Высокие значения  $\beta_{macro}$  для образцов  $0.3Ni_{и}$  связаны с большим количеством макropор на поверхности осадка.

### 3.5 Заключение к главе

1. Установлены основные закономерности формирования пористого осадка никеля (пен никеля) и выделения водорода, пузырьки которого являются динамической матрицей, в процессе электролиза. Вне зависимости от условий электролиза изменение толщины пористых осадков от времени может быть описано с помощью эмпирического уравнения. Пористые осадки никеля различной толщины характеризуются хорошей адгезией к подложке.

2. Показано, что пористость электролитических пен никеля связана с наличием макропор, образующихся в местах эвакуации пузырьков выделяющегося водорода, а также с микропористостью, которая представляет собой пространство между отдельными дендритами и их ветвями. Микропористость оказывает влияние на общую пористость пен малой толщины.

3. Установлено, что вне зависимости от условий и режима осаждения пен доля поверхности, занятая макропорами, изменяется с толщиной осадка по кривой с максимумом и количественно может быть описана с помощью функции логнормального распределения.

4. Предложен способ расчета, позволяющий на основе экспериментальных данных по интенсивности выделения водорода и кривых изменения потенциала, определить площадь поверхности, на которой происходит выделение водорода при параллельном осаждении никеля. В процессе электроосаждения никелевых пен плотность тока выделения водорода остается высокой, несмотря на увеличение площади поверхности, на которой протекает реакция, что свидетельствует о формировании матрицы пузырьков газа в течение всего электролиза.

5. Использование модельных представлений позволило рассчитать изменение общей пористости и микропористости в зависимости от толщины никелевых пен. Установлено, что микропористость оказывает влияние на структуру пен малой толщины.

6. Природа подложки влияет на морфологию осадка никеля на начальных стадиях осаждения, что приводит к изменению поверхности выделения водорода и, как следствие, структуры осадка. Для пен, полученных на медной фольге, характерно образование меньшего числа более крупных макропор и увеличение доли поверхности, занятой макропорами.

7. Показано, что повышение габаритной плотности тока приводит к уменьшению размера макропор и увеличению их количества. Максимальное количество макропор для пен, полученных при  $0,3 \text{ A/cm}^2$  составило  $128 \text{ мм}^{-2}$  при среднем диаметре  $50 \text{ мкм}$ , а для пен, полученных при  $1,2 \text{ A/cm}^2$  соответственно

1700 мм<sup>-2</sup> и 18 мкм. Установлено, что при низких плотностях тока происходит постепенное формирование пористой структуры, о чем свидетельствует изменение размеров и количества макропор по толщине осадка. В то же время при высоких плотностях тока образование устойчивой матрицы заканчивается в первые минуты электролиза, после этого доля поверхности, занятой макропорами, остается высокой.

8. Использование импульсного режима с амплитудой 0,3 А/см<sup>2</sup> для получения пен никеля приводит к формированию осадков, у которых количество макропор и доля поверхности, занятая макропорами, выше, а диаметр пор меньше, чем у пен, синтезированных в гальваностатическом режиме при таком же токе. Такие отличия в структуре пен связаны с наличием пауз, во время которых не протекает реакция выделения водорода, но происходит отрыв пузырьков газа.

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧИ

Основным путем повышения энергоэффективности при получении водорода методом водно-щелочного электролиза является снижение перенапряжения электродных реакций. Для этого используют пористые электроды, которые благодаря большой удельной поверхности позволяют снизить плотность тока и перенапряжение процесса, или на поверхность электродов наносят катализаторы – соединения, которые облегчают протекание реакции.

Электрокаталитические свойства пористых электродов зависят от площади поверхности, доступной для электрохимического процесса, поэтому их эффективность можно оценить как по величине перенапряжения, так и по площади поверхности. В предыдущей главе было показано, что структура пористых осадков никеля существенно зависит от условий их получения (природы подложки, плотности тока, режима задания тока). Кроме того, процесс образования и отрыва пузырьков газа при получении водорода на пористых электродах, который может приводить к частичному блокированию поверхности, также будет зависеть от структуры пористого осадка. В связи с этим важно проанализировать влияние условий синтеза осадков на их электрокаталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода.

Для исследования электрокаталитических свойств пористых никелевых электродов были получены катодные поляризационные кривые. Все поляризационные кривые выделения водорода, полученные на электродах с пористыми никелевыми пенами, смещены в область положительных значений потенциалов по сравнению с кривой на гладком никелевом электроде (Рис. 42), то есть процесс выделения водорода на пенах протекает с меньшим перенапряжением.

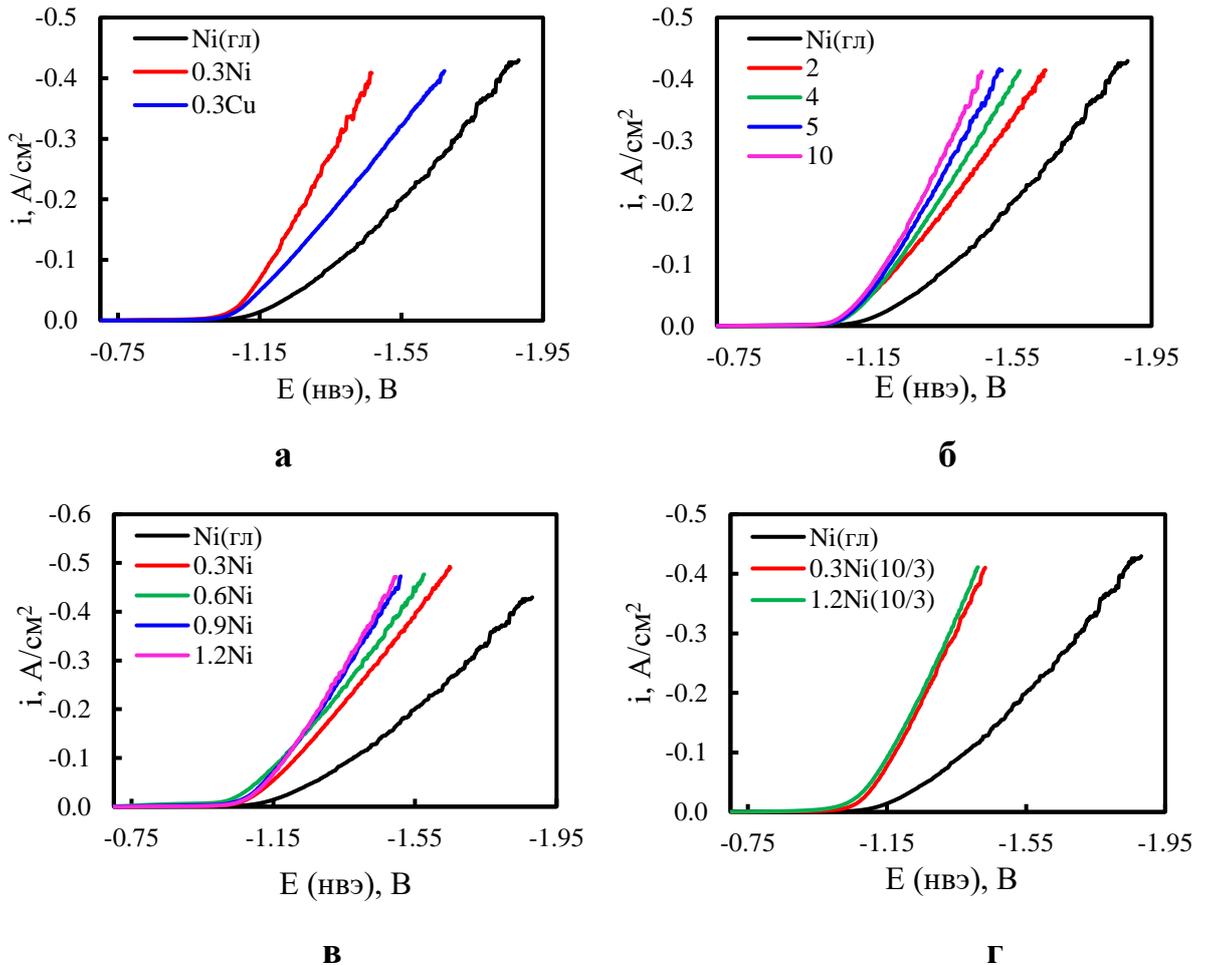


Рисунок 42 – Катодные поляризационные кривые на никелевых пенах и гладком никелевом электроде; а – пены на никелевой и медной подложках ( $t = 10$  мин); б – пены, полученные при плотности тока  $0,3 A/cm^2$ , и разном времени осаждения 2, 4, 5 и 10 минут; в – пены, полученные при разных плотностях тока  $0,3, 0,6, 0,9$  и  $1,2 A/cm^2$  в течение 3 мин; г – пены, полученные в импульсных режимах при плотностях тока  $0,3$  и  $1,2 A/cm^2$ ,  $t_{и} = 10$  с,  $t_{п} = 3$  с

Результаты поляризационных исследований показали, что условия синтеза никелевых пен оказывают влияние на каталитические свойства получаемых осадков. Поляризационные кривые смещаются в область положительных значений при переходе от медной подложки к никелевой (Рис. 42а), при увеличении толщины осадков (времени осаждения) (Рис. 42б), с ростом плотности тока осаждения пен (Рис. 42в), а также при получении никелевых пен в импульсных режимах (Рис. 42г).

Для установления условий электролиза, позволяющих получить наиболее эффективные электрокаталитические электроды, необходим сравнительный анализ полученных поляризационных зависимостей.

Для количественной оценки каталитических свойств электродных материалов используют различные параметры, такие как величина перенапряжения при плотности тока 10 или 100 мА/см<sup>2</sup> [22-23], значения постоянных  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля, величина тока обмена водорода [24], величина деполяризации [151], стабильность электродов [25, 43], величина электрохимически доступной поверхности и ряд других критериев [22-26]. В данной работе для количественного описания электрокаталитического эффекта полученных электролитических пен никеля были использованы следующие критерии:

- *Величина перенапряжения реакции выделения водорода при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup>*

В качестве одного из основных критериев оценки электрокаталитических свойств в литературе принята величина перенапряжения реакции выделения водорода при плотности тока 0,100 А/см<sup>2</sup> ( $\eta$ ). Чем меньше величина  $\eta$ , тем более эффективен электрокатализатор. В данной работе перенапряжение водорода рассчитывали, как разницу равновесного потенциала выделения водорода ( $E_p^H$ ) и потенциала электрода под током ( $E_i$ ):

$$\eta_H = E_{p,H_2} - E_i \quad (67)$$

Равновесный потенциал выделения водорода в исследуемом растворе щелочи рассчитывали по уравнению Нернста:

$$E_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{ст}}{p_{H_2}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}}{a_{ст}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{ст}}{p_{H_2}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{K_w \cdot a_{ст}}{a_{OH^-}} \quad (68)$$

Здесь  $K_w$  – ионное произведение воды.

- *Постоянные уравнения Тафеля и величина тока обмена*

Выделение водорода протекает по механизму замедленного разряда [21], поэтому полученные поляризационные кривые были проанализированы в соответствии с уравнением Тафеля:

$$\eta = a + b \cdot \lg i \quad (69)$$

где  $a$  и  $b$  – постоянные уравнения Тафеля,  $i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>.

Как будет показано ниже, в координатах Тафеля поляризационные кривые представляли собой линейные зависимости, что позволило определить константы  $a$  и  $b$ , которые определяются кинетическими параметрами выделения водорода и могут быть использованы в качестве количественной оценки электрокаталитических свойств пористых осадков:

$$a = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \cdot \lg i_0 \quad (70)$$

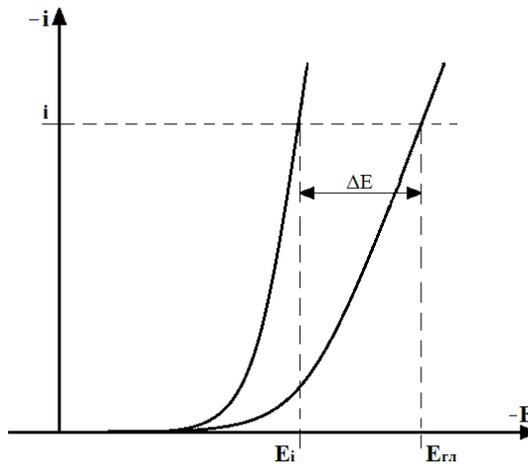
$$b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (71)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $i_0$  – ток обмена водорода.

Значения постоянной  $a$  зависят от природы и состояния поверхности электрода, на котором происходит выделение водорода [15, 18]. Значение тафелевского наклона  $b$  для процесса выделения водорода используется как один из критериев для установления механизма реакции на различных электрокаталитических материалах.

- *Величина деполяризации никелевых пен*

Первые два критерия являются характеристикой отдельного электрода, но не позволяют оценить снижение перенапряжения водорода на пористом электроде по сравнению с перенапряжением на гладком никелевом электроде. Поэтому в данной работе в качестве критерия электрокаталитических свойств никелевых пен было предложено использовать величину деполяризации [144, 148-151], которую рассчитывали как разницу потенциалов выделения водорода на пене ( $E_i$ ) и гладком никелевом электроде ( $E_{гл,i}$ ):  $\Delta E = E_i - E_{гл,i}$  при фиксированной величине плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> в расчете на геометрическую площадь электрода. Выбранная плотность тока входит в диапазон плотностей тока, используемых в щелочных электролизерах [12]. На Рис. 43 схематично представлено определение деполяризации по поляризационным кривым.



$i$  – плотность тока,  $E_i$  – потенциал никелевой пены при плотности тока  $i$ ,  $E_{\text{гл},i}$  – потенциал гладкого никелевого электрода при плотности тока  $i$

Рисунок 43 – Схема определения величины деполяризации

С учетом равновесного потенциала процесса выделения водорода величина деполяризации равна разности перенапряжений на пористом электроде и на гладком  $\Delta E = \eta_i - \eta_{\text{гл},i}$ .

- *Относительный критерий электрокаталитических свойств*

Для оценки зависимости электрокаталитического эффекта от плотности тока выделения водорода был использован критерий, который представляет собой отношение деполяризации ( $\Delta E$ ) к перенапряжению гладкого электрода ( $\eta_{\text{гл},i}$ ) при определенной плотности тока ( $i$ ), рассчитанной на геометрическую площадь электрода. Данный критерий характеризует долю деполяризации относительно перенапряжения водорода на гладком электроде:

$$K_i = \frac{(\eta_i - \eta_{\text{гл},i})}{\eta_{\text{гл},i}} \quad (72)$$

- *Стабильность каталитических свойств никелевых пен в растворе щелочи*

Важной практической характеристикой электродов для получения водорода методом водно-щелочного электролиза является их стабильность, то есть способность сохранять свои электрокаталитические свойства при длительной эксплуатации. Исследование стабильности проводили в растворе 1 моль/л NaOH в

течение 10 часов в гальваностатическом режиме при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ , рассчитанной на геометрическую площадь электрода.

#### 4.1 Влияние материала подложки на каталитические свойства никелевых пен

Влияние природы подложки на перенапряжение выделения водорода в растворе щелочи при плотности тока  $0,1 \text{ A/cm}^2$  ( $\eta$ ) представлено на Рис. 44. Из представленных данных видно, что перенапряжение водорода снижается с увеличением времени осаждения, то есть с ростом толщины осадка как на медной, так и на никелевой подложках. Это связано с увеличением поверхности, доступной для выделения водорода, что приводит к снижению истинной плотности тока и, следовательно, перенапряжения.

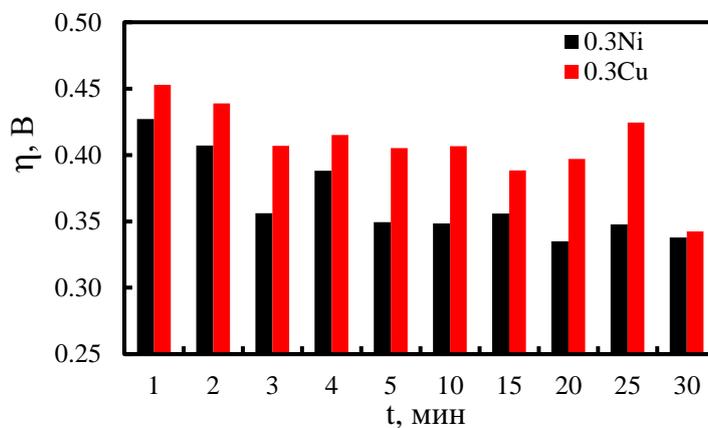


Рисунок 44 – Значения перенапряжения водорода для никелевых пен на никелевой (0.3Ni) и медной (0.3Cu) подложках, полученных при разном времени осаждения пен

Необходимо отметить, что перенапряжение водорода на пенах, полученных на медной основе, значительно выше, чем для осадков на никелевой подложке (Рис. 44).

Анализ поляризационных кривых в соответствии с уравнением Тафеля (Рис. 45) проводили в области плотностей тока от 0,01 до 0,1 А/см<sup>2</sup>. Результаты расчета показали, что перенапряжение водорода на пенах ниже, чем на гладком никелевом электроде.

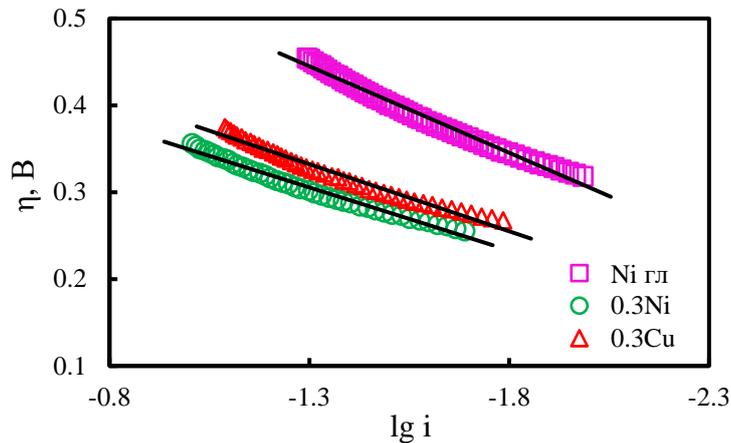


Рисунок 45 – Поляризационные кривые в координатах Тафеля для гладкого никеля и пен, полученных при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> на медной (0.3Cu) и никелевой подложках (0.3Ni); время осаждения пен 10 мин

Результаты расчета коэффициентов  $a$  и  $b$ , а также плотности тока обмена водорода для пен никеля представлены в Таблице 14. Для сравнения были определены параметры уравнения Тафеля на гладком никелевом электроде:  $a = 0,703$  и  $b = 0,201$ .

Значения угла наклона  $b$  в диапазоне от 40 до 120 мВ соответствует процессу выделения водорода по механизму Фольмера-Гейровского [19, 22, 60]. Завышенные значения  $b$ , согласно литературным данным, могут свидетельствовать об окисленной поверхности никеля [20, 46].

Константа  $a$  меньше для пористых осадков по сравнению с гладким никелем (Таблица 14, 15). Это связано с тем, что в случае пен поверхность, доступная для реакции выделения водорода, существенно выше, чем у гладкого электрода.

Таблица 14. Значения констант  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля на пенах никеля разной толщины, полученных на медной и никелевой основе, и оценка корреляции между параметрами и толщиной осадков

Природа подложки					
Медь (0.3Cu)			Никель (0.3Ni)		
h, мкм	a	b	h, мкм	a	b
5,9	0,617	0,185	7,9	0,534	0,149
11,8	0,602	0,182	15,7	0,492	0,134
18,4	0,543	0,156	21,6	0,506	0,191
25,0	0,557	0,161	28,2	0,465	0,118
32,5	0,548	0,165	32,3	0,502	0,147
65,6	0,555	0,171	66,9	0,534	0,159
67,0	0,519	0,151	78,5	0,531	0,168
99,7	0,536	0,160	115,4	0,483	0,123
120,3	0,582	0,181	144,2	0,444	0,127
147,0	0,444	0,114	173,2	0,393	0,148
Среднее значение	0,550	0,163	Среднее значение	0,488	0,146
R	-0,66	0,56	R	-0,70	-0,22
R <sub>кр</sub>	0,62	0,62	R <sub>кр</sub>	0,62	0,62
R <sup>2</sup>	0,44	0,31	R <sup>2</sup>	0,49	0,05

При анализе поляризационных кривых плотность тока рассчитывали относительно геометрической поверхности ( $S$ ) пористого электрода, поэтому можно записать:

$$\eta = a_{oc} + b \cdot \lg i_{габ} = a_{гл} + b \cdot \lg i_{ист} \quad (73)$$

где  $i_{габ} = \frac{I}{S}$  – габаритная плотность тока.

Истинная плотность тока зависит от площади поверхности, доступной для протекания процесса выделения водорода ( $S_{акт}$ ), которая больше геометрической поверхности  $S_{акт} \gg S$ :

$$i_{ист} = \frac{I}{S_{акт}} \cdot \frac{S}{S} = i_{габ} \cdot \frac{S}{S_{акт}} \quad (74)$$

Тогда можно записать

$$\eta = a_{oc} + b \cdot \lg i_{габ} = a_{гл} + b \cdot \lg i_{габ} + b \cdot \lg \frac{S}{S_{акт}} \quad (75)$$

Отсюда

$$a_{oc} = a_{гл} + b \cdot \lg \frac{S}{S_{акт}} \quad (76)$$

Поскольку  $S_{акт} \gg S$ , константа  $a$  уравнения Тафеля на пористом электроде меньше, чем для гладкого электрода:  $a_{oc} < a_{гл}$ .

Таким образом, величина  $a_{oc}$  зависит от площади поверхности, доступной для выделения водорода с учетом изоляции части поверхности пузырьками водорода.

Расчет коэффициентов корреляции ( $R$  и  $R_{кр}$ ) показал, что с увеличением толщины осадков наблюдается небольшое уменьшение величины  $a$  (Таблица 14), что связано с ростом поверхности доступной для реакции выделения водорода. При этом коэффициент детерминации  $R^2 < 0,5$ . Для сравнения перенапряжения водорода на пенах, полученных на разных подложках, были рассчитаны средние значения постоянной  $a$  и плотности тока обмена водорода (Таблица 15). На пенах, полученных на медной подложке, постоянная  $a$  немного выше, а плотность тока обмена водорода ниже, чем для пен на никелевой основе 0.3Ni (Таблица 15).

Таблица 15. Зависимость кинетических параметров процесса выделения водорода от природы подложки

Образец	$a$	$b, В$	$i_o, А/см^2$
Ni <sub>гл</sub>	0,703	0,201	$3,18 \cdot 10^{-4}$
0.3Cu	0,550	0,163	$2,03 \cdot 10^{-4}$
0.3Ni	0,488	0,146	$1,76 \cdot 10^{-4}$

Выводы о влиянии природы подложки, сделанные на основе анализа перенапряжения, подтверждают результаты расчета деполяризации при плотности тока  $0,3 А/см^2$ . Значение деполяризации на пенах, полученных на никелевой подложке, выше, чем на медной основе (Рис. 46).

В соответствии с данными, представленными на Рис. 46, можно сделать вывод, что с ростом толщины осадка происходит увеличение деполяризации до 320 мВ и 240 мВ на пенах 0.3Ni и 0.3Cu соответственно. Однако при толщинах больше 67 мкм деполяризация уменьшается. Можно предположить, что при большой толщине пористого осадка не вся поверхность доступна для процесса выделения водорода в силу экранирования части пор пузырьками газа, поэтому

использование пен никеля, полученных при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ , толщиной более  $67 \text{ мкм}$  в качестве катодного материала при получении водорода нецелесообразно [144].

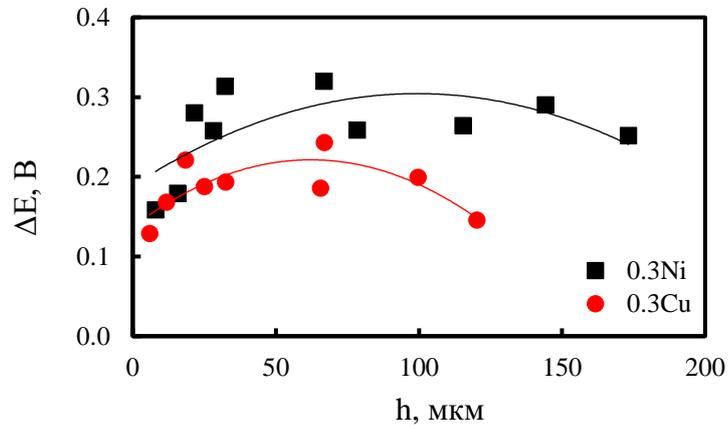


Рисунок 46 – Зависимость деполаризации процесса выделения водорода от толщины никелевых пен, полученных при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$  на никелевой (0.3Ni) и медной (0.3Cu) подложках

Каталитические свойства никелевых пен, осажденных на никелевую и медную подложки, в широкой области токов выделения водорода представлены на Рис. 47.

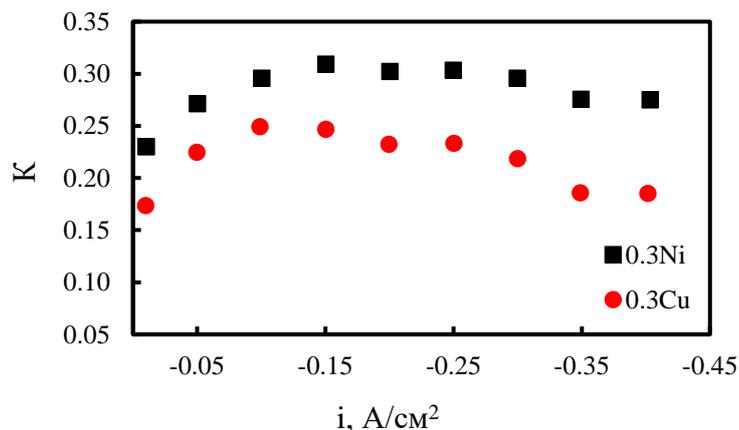


Рисунок 47 – Изменение коэффициента K в зависимости от плотности тока выделения водорода в растворе щелочи на никелевых пенах. Время осаждения пен при на никелевой (0.3Ni) и медной подложке (0.3Cu) 10 минут

Более высокие электрокаталитические свойства пен на никелевой подложке могут быть связаны с двумя причинами. Во-первых, для пен небольшой толщины (1-5 мин осаждения), полученных на медной подложке, возможно наличие участков, не полностью покрытых слоем никеля, соответственно перенапряжение водорода на меди выше, чем на никеле, что может сказаться на электрокаталитических свойствах. Во-вторых, природа подложки, как было показано в разделе 3.2, влияет на структурные свойства пористого осадка. Никелевые пены представляют собой сложные структуры иерархического типа, соответственно доступная для реакции выделения водорода поверхность будет зависеть не только от толщины осадка, но и от совокупности макро- и микропористости. В случае с никелевыми пенами, осажденными на медную подложку, происходит образование плотно расположенных дендритных частиц с ветвями малого диаметра. Это приводит к появлению более извилистых и труднодоступных микропор, что затрудняет отвод пузырьков газа, и происходит экранирование активной поверхности. Расчеты показали (раздел 3.2), что с ростом толщины осадка микропористость образцов  $0.3\text{Cu}$  снижается. В связи с этим площадь поверхности, доступная для реакции выделения водорода, на пенах  $0.3\text{Cu}$  меньше, чем на пенах  $0.3\text{Ni}$ , что и является причиной снижения электрокаталитической активности никелевых пен, полученных на медной подложке. Таким образом, пены, полученные при плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$  на никелевой основе, имеют более высокие электрокаталитические свойства при толщине  $67 \text{ мкм}$ .

#### **4.2 Влияние плотности тока осаждения на каталитические свойства никелевых пен**

При увеличении габаритной плотности тока осаждения никелевых пен с  $0,3$  до  $1,2 \text{ A/cm}^2$  происходит значительное изменение структуры пен (раздел 3.3), что

приводит к уменьшению перенапряжения выделения водорода в растворе щелочи при  $0,1 \text{ A/cm}^2$  (Рис. 48).

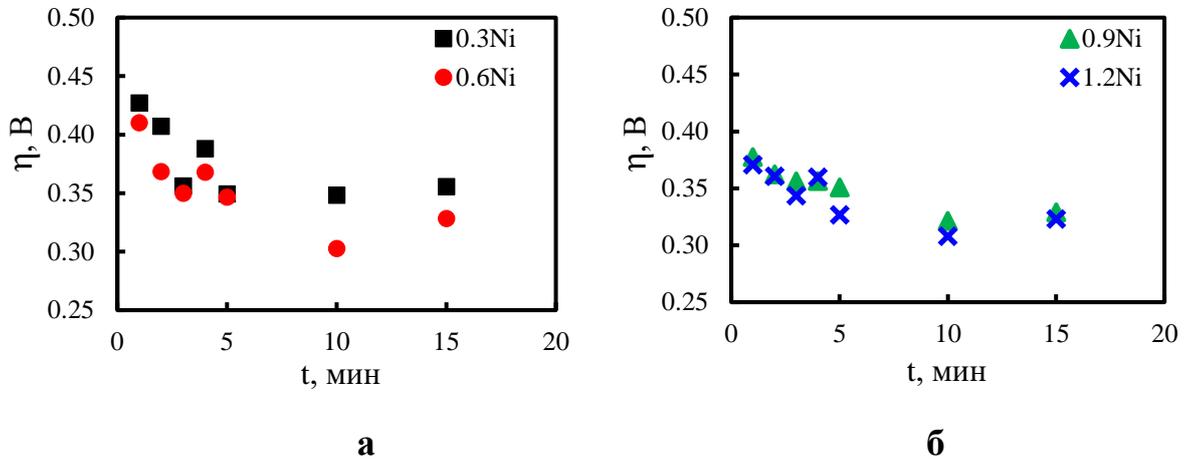


Рисунок 48 – Зависимость перенапряжения выделения водорода при плотности тока  $0,1 \text{ A/cm}^2$  в растворе  $1 \text{ моль/л NaOH}$  от времени осаждения для образцов  $0.3\text{Ni}$  и  $0.6\text{Ni}$  (а),  $0.9\text{Ni}$  и  $1.2\text{Ni}$  (б)

Можно отметить, что для пен, полученных при плотностях тока  $0,3$  и  $0,6 \text{ A/cm}^2$ , наблюдается широкий разброс величин перенапряжения ( $430 - 300 \text{ мВ}$ ), что связано с постепенным формированием пористой структуры в процессе осаждения пен. На образцах  $0.3\text{Ni}$  и  $0.6\text{Ni}$  количество пор меняется в зависимости от времени осаждения от  $20$  до  $128 \text{ мм}^{-2}$  и от  $130$  до  $450 \text{ мм}^{-2}$  соответственно (раздел 3.3). При этом меняется и общая пористость осадков, что сказывается на величине поверхности, доступной для процесса выделения водорода. Это оказывает влияние на электрокаталитические свойства пен. В то же время для пен, синтезированных при  $0,9$  и  $1,2 \text{ A/cm}^2$ , перенапряжение водорода меньше и меняется в более узком диапазоне: от  $370$  до  $308 \text{ мВ}$ . Небольшое изменение перенапряжения выделения водорода для образцов  $0.9\text{Ni}$  и  $1.2\text{Ni}$  может говорить об однородной пористой структуре пен, которая возникает вследствие большого количества равномерно распределенных макропор ( $\text{более } 600 \text{ мм}^{-2}$ ) (раздел 3.3), что обеспечивает достаточно большую поверхность, доступную для процесса выделения водорода, при любой толщине осадков.

В целом перенапряжение водорода на полученных пенах сопоставимо с данными, приведенными в литературе [60, 99]. При этом минимальное перенапряжение водорода в щелочи при плотности тока  $0,1 \text{ A/cm}^2$  на полученных в данной работе никелевых пенах составило 308 мВ, в отличие от 345 мВ в работе [99].

Из представленных на Рис. 49 данных видно, что для всех образцов в области плотностей тока  $0,01 \div 0,1 \text{ A/cm}^2$  зависимость перенапряжения водорода от плотности тока в координатах Тафеля линейная.

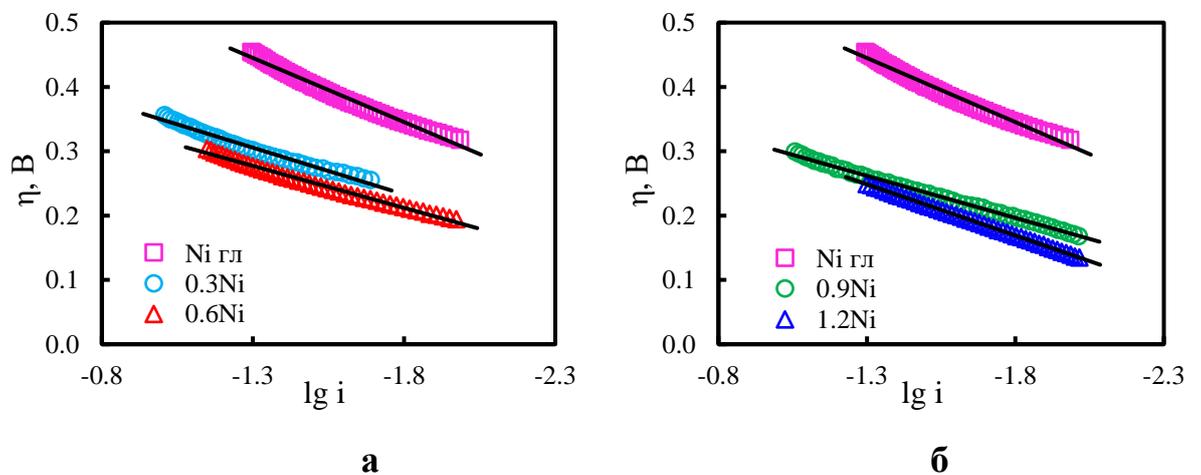


Рисунок 49 – Катодные поляризационные кривые выделения водорода в растворе 1 моль/л NaOH в координатах Тафеля на гладком никеле и пенах, полученных при габаритных плотностях тока 0,3 и 0,6 (а), 0,9 и 1,2  $\text{A/cm}^2$  (б) в течение 5 мин

Результаты расчета коэффициентов уравнения Тафеля для пен 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni представлены в Таблице 16. Статистический анализ зависимости постоянной  $a$  от толщины осадков показал, что для пен, полученных при плотности тока 0,3 и 0,6  $\text{A/cm}^2$ , наблюдается небольшое уменьшение  $a$  при увеличении толщины осадков (Таблицы 14, 16). При этом для пен, которые осаждали при плотностях тока 0,9 и 1,2  $\text{A/cm}^2$ , такая зависимость отсутствует. В связи с этим для сравнения пен, полученных при разных плотностях тока, рассчитывали средние значения постоянной  $a$  (Таблица 17).

Таблица 16. Значения кинетических параметров уравнения Тафеля для осадков разной толщины, полученных при разных плотностях тока

Плотность тока осаджения пен, А/см <sup>2</sup>	Время осаджения, мин	$h$ , мкм	$a$	$b$
0,6	1	9,9	0,517	0,141
	2	20,3	0,542	0,168
	3	25,1	0,514	0,158
	4	37,0	0,456	0,125
	5	50,6	0,502	0,159
	10	83,3	0,426	0,162
	15	125,5	0,463	0,149
	20	158,4	0,424	0,133
0,9	1	11,9	0,464	0,120
	2	23,1	0,349	0,087
	3	33,4	0,442	0,111
	4	41,0	0,446	0,114
	5	61,3	0,444	0,115
	10	116,1	0,447	0,152
	15	164,5	0,526	0,165
1,2	1	14,4	0,449	0,111
	2	27,4	0,346	0,082
	3	40,9	0,477	0,138
	4	53,6	0,439	0,108
	5	79,0	0,424	0,119
	10	136,5	0,455	0,137
	15	202,4	0,484	0,154

Таблица 17. Средние значения констант уравнения Тафеля для пен, полученных при разных габаритных плотностях тока осаджения пен, и результаты статистической оценки корреляции между постоянной  $a$  уравнения Тафеля и толщиной осадков

Осадок	$a$	R	R <sub>кр</sub>	R <sup>2</sup>	$b$
0.3Ni	0,488	-0,701	0,625	0,49	0,146
0.6Ni	0,481	-0,783	0,694	0,61	0,129
0.9Ni	0,445	0,645	0,774	0,41	0,123
1.2Ni	0,439	0,492	0,774	0,24	0,121

Уменьшение значения постоянной  $a$  от 0,488 для 0.3Ni до 0,439 для 1.2Ni (Таблица 17) связано с увеличением поверхности электрода [18] вследствие повышения доли поверхности, занятой крупными порами.

Величина деполяризации процесса выделения водорода в растворе щелочи при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> меняется в диапазоне от 170 до 380 мВ в зависимости от плотности тока осаждения пен и их толщины (Рис. 50). Каталитические свойства образцов 0.3Ni и 0.6Ni сильно зависят от толщины осадка (Рис. 50а). Как было отмечено выше, данный факт можно объяснить неоднородностью структуры пен по толщине (раздел 3.3), что сказывается на величине поверхности, доступной для реакции выделения водорода.

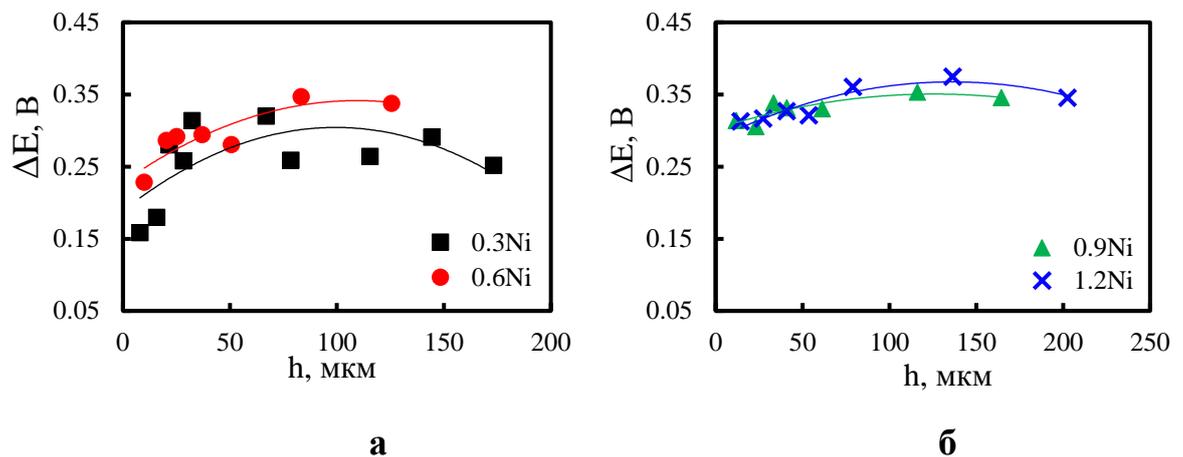


Рисунок 50 – Изменение деполяризации процесса выделения водорода в растворе 1 моль/л NaOH в зависимости от толщины никелевых пен, полученных при габаритных плотностях тока: а – 0,3 и 0,6 А/см<sup>2</sup>, б – 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>

Как было показано ранее (раздел 3.3), образцы 0.9Ni и 1.2Ni характеризуются наличием регулярной структуры пор, мало меняющейся по толщине осадка. На данных образцах высокая деполяризация выделения водорода (312 мВ) была получена уже при малых толщинах (10-14 мкм), а при увеличении толщины покрытия до 136 мкм каталитический эффект возрастает до 374 мВ. Хорошие каталитические свойства образцов 0.9Ni и 1.2Ni можно объяснить высокой

макропористостью (выше 25%), которая делает доступной большую часть поверхности электрода для реакции выделения водорода.

В целом, характер зависимости деполяризации от толщины осадков коррелирует с изменением макропористости (Рис. 34, раздел 3.3). Кривые, представленные на Рис. 50, имеют сглаженный экстремум, то есть каталитический эффект достигает максимальной величины, а затем уменьшается (пена 0,3Ni) или мало изменяется несмотря на увеличение толщины и поверхности пористых осадков. Значение максимальной деполяризации процесса выделения водорода повышается с ростом плотности тока осаждения пен и их толщины. Наибольший каталитический эффект получен на пенах, которые осаждали при габаритных плотностях тока 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup> в течение 10 минут.

Важно, что пены 0.9Ni и 1.2Ni обеспечивают высокую деполяризацию уже при малых толщинах осадков. На Рис. 51 представлены значения деполяризации  $\Delta E$  для пен никеля, имеющих одинаковую толщину ( $\approx 30$  мкм), но полученных при разных плотностях тока. Как видно из представленных данных, с ростом плотности тока осаждения пен увеличиваются их каталитические свойства.

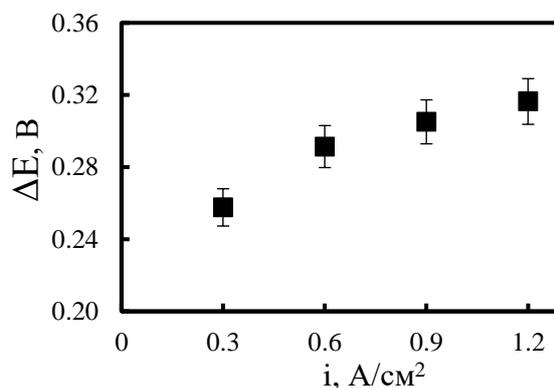


Рисунок 51 – Влияние габаритной плотности тока осаждения никелевых пен на величину деполяризации выделения водорода на пенах толщиной  $\approx 30$  мкм

Коэффициент  $K$  характеризует долю деполяризации по отношению к перенапряжению гладкого электрода, что позволило оценить изменение каталитических свойств в широкой области плотностей тока. Для исследования

были выбраны образцы пен, проявляющие наилучшие каталитические свойства по результатам поляризационных исследований, а именно, образцы, полученные в течение 10 минут при плотностях тока 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>. С ростом плотности тока выделения водорода ( $i > 10$  мА/см<sup>2</sup>) (Рис. 52) наблюдается постепенное увеличение коэффициента К на электролитических никелевых пенах. В области плотностей тока выделения водорода от 0,25 до 0,30 А/см<sup>2</sup>, соответствующих условиям промышленного электролиза, каталитический эффект максимальный и мало меняется.

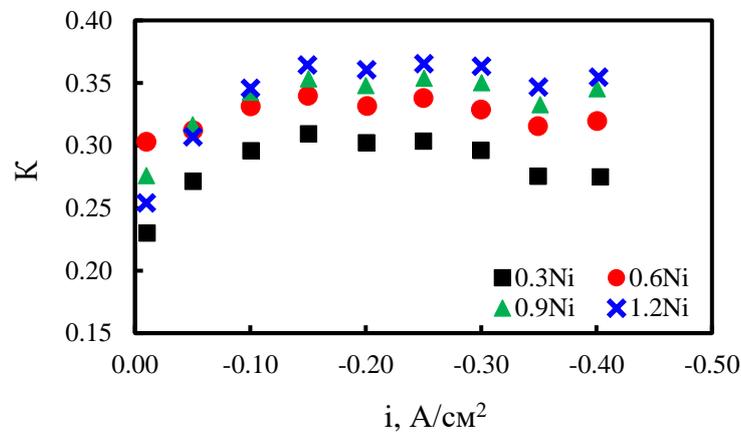


Рисунок 52 – Изменение коэффициента К в зависимости от плотности тока выделения водорода в растворе щелочи на никелевых пенах. Время осаждения пен при разных плотностях тока 10 минут

Исследования стабильности лучших образцов проводили методом хронопотенциометрии в растворе 1 моль/л NaOH при задании плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>, рассчитанной на геометрическую поверхность электрода. Длительность эксперимента составляла 10 часов (Рис. 53). Как видно из полученных данных (Рис. 53), образцы 0.9Ni и 1.2Ni сохраняют достаточно высокие каталитические свойства в течение всего электролиза. Однако, в отличие от пены 1.2Ni, потенциал образца 0.9Ni смещается в область положительных значений, то есть его каталитические свойства повышаются. Несмотря на высокую эффективность образца 0.6Ni в начальный период, при длительном электролизе наблюдается снижение его потенциала практически до значений, полученных на образце 0.3Ni.

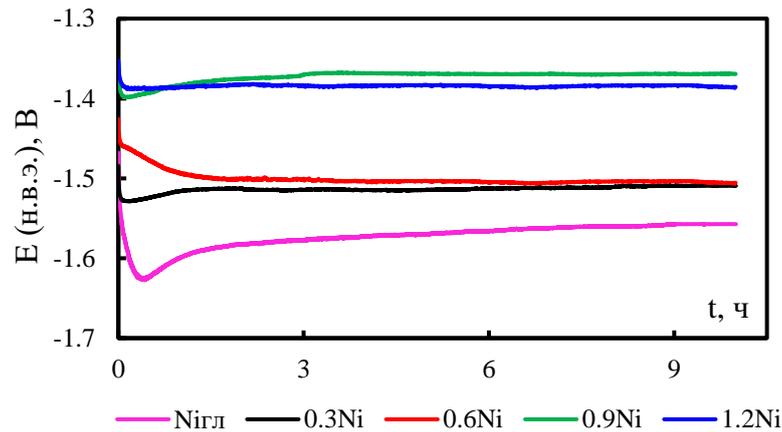


Рисунок 53 – Хронопотенциограммы в растворе 1 моль/л NaOH при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>, полученные на образцах 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni, 1.2Ni и гладкого никеля.

В целом, можно сказать, что высокие каталитические свойства образцов 0.9Ni и 1.2Ni обусловлены их структурой, характеризующейся системой равномерно распределенных макропор, благодаря чему большая поверхность доступна для реакции выделения водорода.

В результате анализа морфологии никелевых пен, полученных при разных плотностях тока (раздел 3.3), можно сказать, что высокую каталитическую активность по отношению к реакции выделения водорода проявляют пены, обладающие следующими характеристиками: радиусы вершин дендритов должны быть не менее 3 мкм, средний диаметр макро пор 15 ÷ 30 мкм, количество макропор – более 600 мм<sup>-2</sup>, а доля поверхности занятая макропорами и макропористость должны быть не менее 0,35 и 0,26 соответственно.

#### 4.3 Влияние импульсного режима на каталитические свойства никелевых пен

На Рис. 54 представлены значения перенапряжения водорода в растворе 1 моль/л NaOH при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup> для никелевых пен, полученных в импульсных режимах и при постоянном токе. Для сравнения взяты пены примерно

одинаковой толщины:  $50\div 60$  мкм и  $130\div 136$  мкм при плотностях тока осаждения соответственно  $0,3$  и  $1,2$  А/см<sup>2</sup>. Вне зависимости от параметров импульсного электролиза перенапряжение реакции выделения водорода ниже на пенах, которые осаждали при плотности тока  $1,2$  А/см<sup>2</sup>, по сравнению с пенами, синтезированными при  $0,3$  А/см<sup>2</sup>. Однако влияние параметров импульсного режима осаждения пен на их каталитические свойства неоднозначно.

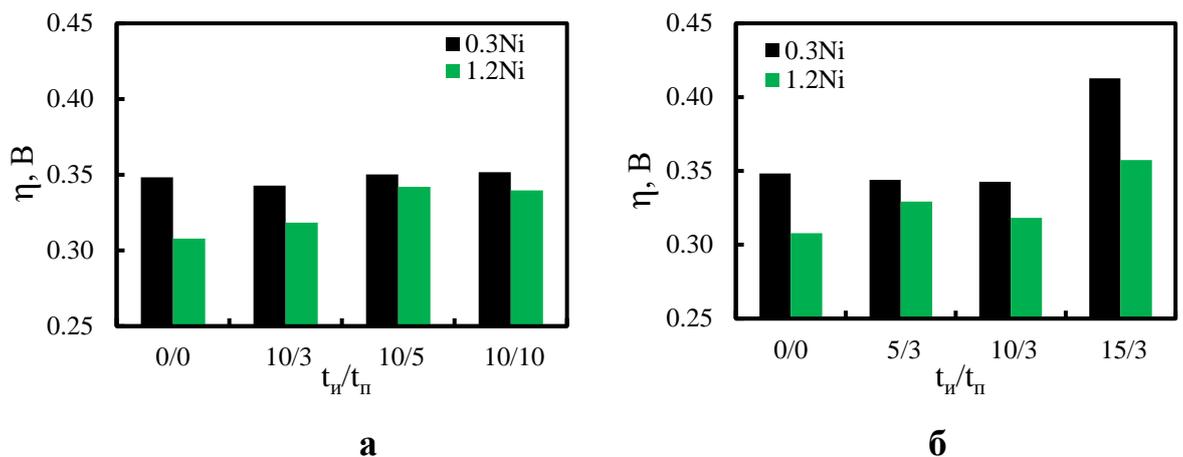


Рисунок 54 – Значение перенапряжения водорода при плотности тока  $0,1$  А/см<sup>2</sup> в растворе  $1$  моль/л NaOH на никелевых пенах, полученных в импульсных режимах: а – влияние длительности паузы, б – влияние времени импульса. Амплитуда импульсов осаждения пен  $0,3$  и  $1,2$  А/см<sup>2</sup>; обозначение  $0/0$  относится к пенам, полученным в гальваностатическом режиме.

Как видно из Рис. 54а, при одинаковой длительности импульса равной  $10$  с, наилучший каталитический эффект продемонстрировали образцы, полученные при времени паузы  $3$  с (Рис. 54а). По полученным данным (Рис. 54б) можно сказать, что увеличение длительности импульса тока более  $10$  с и паузы более  $3$  секунд не является целесообразным.

Однако, необходимо отметить, что по сравнению с пенами, полученными в гальваностатическом режиме, небольшое снижение перенапряжения водорода при плотности тока  $0,1$  А/см<sup>2</sup> наблюдали только на пенах, полученных при амплитуде импульсов  $0,3$  А/см<sup>2</sup>.

Значение коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля в области плотностей тока  $0,01 \div 0,1 \text{ A/cm}^2$ , рассчитанные для пен, полученных в импульсных режимах, представлены в Таблице 18.

Таблица 18. Параметры уравнения Тафеля и ток обмена водорода для пен, полученных в импульсных режимах

$t_{и}/t_{п}$	$i, \text{ A/cm}^2$			
	0,3		1,2	
	$a$	$b$	$a$	$b$
0/0	0,534	0,159	0,439	0,121
5/3	0,457	0,130	0,447	0,128
5/5	0,486	0,126	0,433	0,123
5/10	0,487	0,129	0,462	0,127
10/3	0,445	0,124	0,440	0,121
10/5	0,450	0,121	0,455	0,124
10/10	0,452	0,128	0,456	0,131
15/3	0,480	0,124	0,461	0,128
15/5	0,444	0,129	0,456	0,128
15/10	0,468	0,128	0,456	0,128

По сравнению с пенами, полученными при постоянном токе, снижение постоянной  $a$  наблюдается на пенах, которые осаждали в импульсном режиме с амплитудой импульсов  $0,3 \text{ A/cm}^2$ . При этом наименьшими значениями  $a$  характеризуются пены, синтезированные импульсным режиме при длительности импульса 10 секунд (Таблица 18).

Деполяризация процесса выделения водорода на никелевых пенах, полученных в условиях импульсного электролиза, представлена на Рис. 55. Использование в качестве электродов пен, осажденных в импульсном режиме с амплитудой  $0,3 \text{ A/cm}^2$ , позволило повысить деполяризацию реакции выделения водорода до 353 мВ по сравнению с пенами, которые синтезировали при постоянном токе (Рис. 55). При этом применение импульсного режима с плотностью тока  $1,2 \text{ A/cm}^2$  для синтеза пен приводит к снижению их каталитических свойств по отношению к реакции выделения водорода.

Длительность пауз и импульсов тока оказывает влияние на морфологию никелевых пен, и соответственно, на их каталитические свойства. Как видно из Рис. 55а, увеличение длительности импульса тока до 15 с приводит к существенному снижению электрокаталитической активности никелевых осадков. В тоже время длительность паузы оказывает меньшее влияние на электрокаталитические свойства пен (Рис. 55б). В связи с этим можно предположить, что наиболее подходящими условиями для осаждения пен с высокими электрокаталитическими свойствами являются длительность импульса тока 10 с и длительность паузы не более 10 с.

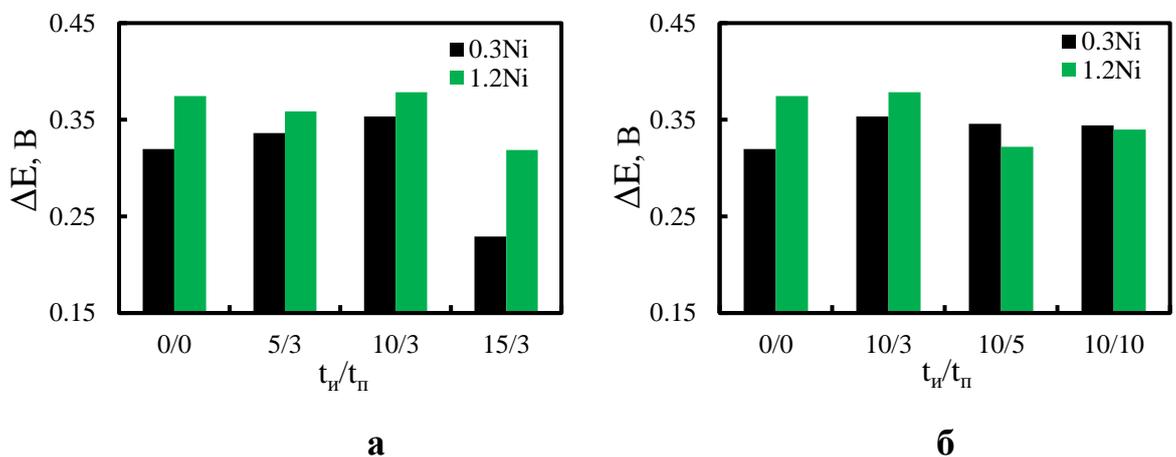


Рисунок 55 – Деполяризация процесса выделения водорода при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> на пенах, полученных в импульсных режимах осаждения

Для пен, полученных в импульсном режиме, были оценены их электрокаталитические свойства в широком диапазоне плотностей тока выделения водорода (Рис. 56). По сравнению с образцом 0.3Ni, пены, осажденные в условиях импульсного электролиза, проявляют более высокие электрокаталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода, в широкой области плотностей тока (Рис. 56а). Также можно отметить, что образец 0.3Ni<sub>10/3</sub> более эффективен как при высоких плотностях тока, так и при малых токах (Рис. 56а).

Изменение электрокаталитических свойств электролитических пен, синтезированных в импульсном режиме, в зависимости от плотности тока

получения водорода щелочным электролизом можно объяснить за счет различий в морфологии исследованных пен. Вследствие снижения во время пауз диффузионных ограничений для разряда ионов никеля происходит образование дендритов с ветвями большого диаметра ( $r_6 = 6-7$  мкм) (раздел 3.4.2), что приводит к снижению микропористости осадков. В связи с этим на пенах, полученных в импульсных режимах, облегчен процесс удаления пузырьков водорода. Кроме того, при параметрах импульсного электролиза 10/3; 10/5 и 10/10 происходит образование большего количества макропор ( $170-180$  мкм<sup>2</sup>) по сравнению с гальваностатическим режимом ( $111$  мкм<sup>2</sup>) (раздел 3.4.2), вследствие чего площадь поверхности, доступная для выделения водорода увеличивается.

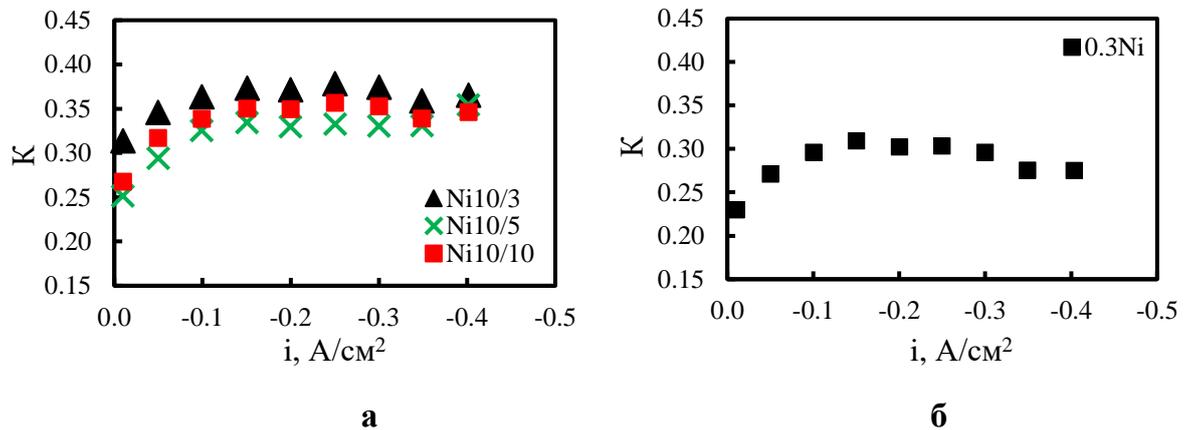


Рисунок 56 – Изменение коэффициента  $K$  в зависимости от плотности тока выделения водорода для пен, полученных в импульсном режиме (а) и в гальваностатическом режиме (б)

В соответствии с полученными данными, можно сказать, что использование импульсного режима приводит к изменению электрокаталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода. Наилучшие характеристики в щелочи демонстрируют образцы, которые осаждали в импульсном режиме с амплитудой импульсов  $0,3$  А/см<sup>2</sup>, когда длительность импульса равна  $10$  с, а длительность паузы не более  $10$  с. Причем, наибольший каталитический эффект на импульсных образцах получен при невысоких токах выделения водорода в щелочи ( $0,01$  А/см<sup>2</sup>).

#### 4.4 Оценка площади поверхности пен никеля электрохимическими методами

Как было показано в предыдущих разделах, максимальное влияние на структуру и электрокаталитические свойства электролитических пен никеля оказывает толщина осадков и плотность тока осаждения пен. Причем электрокаталитический эффект связан с величиной поверхности пен никеля. Поскольку реальная поверхность пен существенно больше геометрической, то истинная плотность тока на пористых электродах намного меньше габаритной (рассчитанной на геометрическую поверхность), что приводит к снижению перенапряжения выделения водорода. В связи с этим была проведена оценка удельной площади поверхности пен никеля, полученных при разных плотностях тока (различных толщинах), с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. В основе обоих методов лежит определение площади поверхности в условиях, когда электрод близок к идеально поляризуемому. Измерения импеданса проводили при бестоковом потенциале, а циклические кривые снимали в области потенциалов ( $-0,19 \div -0,48$  В), когда происходит заряд/разряд двойного электрического слоя. В связи с этим данные методы позволяют определить площадь поверхности, доступную для линий электрического поля, и не учитывают экранирование части поверхности пузырьками газа при получении на исследованных пенах водорода.

##### *4.4.1 Определение площади поверхности методом электрохимической импедансной спектроскопии*

Метод электрохимической импедансной спектроскопии позволил оценить емкость двойного слоя исследованных никелевых пен и рассчитать величину удельной площади поверхности пен никеля.

На электролитических никелевых пенах экспериментально полученные годографы в диапазоне частот от 100000 до 1 Гц имели форму полукруга (Рис. 57).

Для аппроксимации экспериментальных данных была использована эквивалентная схема Рэндлса (Рис. 57), включающая в себя сопротивление раствора ( $R_p$ ), сопротивление переноса заряда ( $R_n$ ), а также элемент постоянной фазы (CPE) [140]. В литературных источниках [7, 48, 61, 102] схема Рэндлса часто используется при описании импеданса пористых электродов.

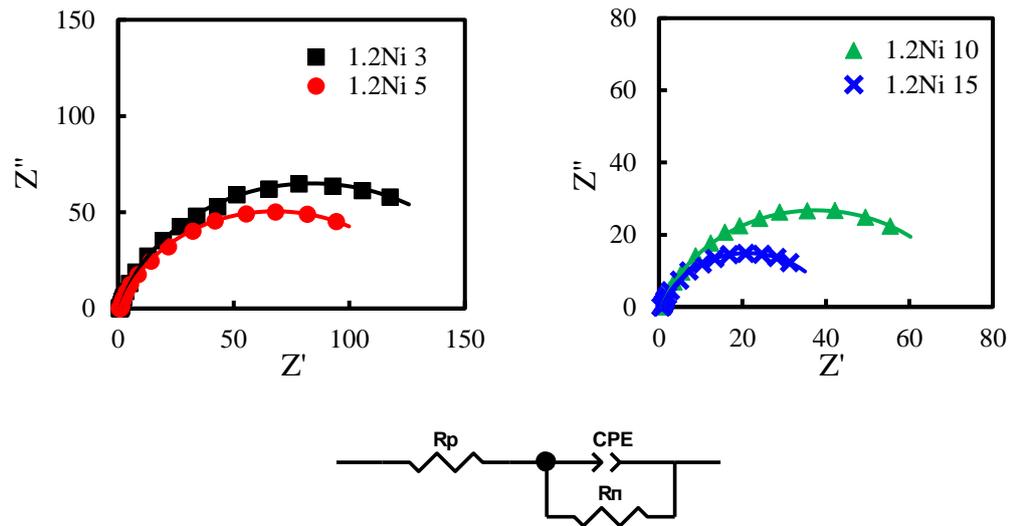


Рисунок 57 – Эквивалентная схема и пример годографов, построенных по экспериментальным (маркеры) и расчетным (линии) данным для образцов 1.2Ni

Значения параметров эквивалентной схемы для исследованных электродов представлены в Таблице 19. Элемент постоянной фазы используется для описания емкости двойного слоя, и его импеданс представляет отношение [140]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{p \cdot T}} \quad (77)$$

где  $T$  – коэффициентом пропорциональности,  $\Phi \cdot \text{с}^{(p-1)} \text{ см}^{-2}$ ,  $p$  – экспоненциальный показатель, определяющий степень отклонения данных от идеального полукруга,  $\omega$  – угловая частота, рад/с,  $j$  – мнимая единица.

$$Z_{CPE}(\omega) = T^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-p} \quad (78)$$

В условиях бестокового потенциала коэффициент  $T$  моделирует емкость.

На основе найденных значений  $p$  (Таблица 19) была рассчитана фрактальная размерность ( $D_f$ ) электролитических пен (Таблица 19) [152]:

$$D_f = 3 - p \quad (79)$$

где 3 – целочисленная размерность пространства.

Емкость двойного слоя находили с учетом параметров эквивалентной схемы (Таблица 19):

$$C_{дс} = T^{1/p} / \left( 1/R_p + 1/R_{п} \right)^{1/p-1} \quad (80)$$

Результаты расчета емкости двойного слоя для электролитических пен представлены в Таблице 19. Емкость двойного слоя возрастает при увеличении толщины пористых осадков и плотности тока осаждения пен. Значения фрактальной размерности  $D_f > 2$  (Таблица 19), что свидетельствует о развитой поверхности электролитических пен.

Таблица 19. Значения параметров эквивалентной схемы и результаты расчета  $D_f$  никелевых пен (геометрическая площадь пен 1 см<sup>2</sup>).

Плотность тока осаждения пен, А/см <sup>2</sup>	$h$ , мкм	$R_p$ , Ом	$R_{п}$ , Ом	$T$ , $\Phi \cdot c^{(p-1)}$	$p$	$D_f$	$C_{дс}$ , мкФ
0,3	21,6	0,898	696,8	0,00065	0,919	2,081	333
	32,2	0,756	488,3	0,00086	0,923	2,077	459
	67	0,769	309,8	0,00169	0,887	2,113	686
	78,5	0,822	353,2	0,00230	0,879	2,121	918
0,6	25,1	0,963	416,8	0,00101	0,919	2,081	512
	50,6	0,891	313,0	0,00184	0,904	2,096	727
	83,3	0,707	202,1	0,00340	0,891	2,109	1569
	125,5	0,727	219,2	0,00586	0,866	2,134	2548
0,9	33,4	0,772	134,8	0,00220	0,917	2,083	1109
	61,3	1,075	122,3	0,00418	0,893	2,107	1451
	116,1	0,607	94,8	0,0093	0,859	2,141	4082
	164,5	0,741	41,0	0,00134	0,855	2,145	6780
1,2	41,0	0,888	193,0	0,00221	0,838	2,162	944
	79,0	0,899	133,8	0,00429	0,831	2,169	1974
	136,5	0,769	67,8	0,01021	0,797	2,203	3994
	202,4	0,799	36,9	0,01487	0,830	2,170	6670

Удельная емкость гладкого электрода составила  $C_{дс}^{уд} = 14,9$  мкФ/см<sup>2</sup>.

Площадь пористого электрода ( $S_{п}$ ) находили по емкости двойного слоя ( $C_{дс}^{уд}$ ):

$$S_{\Pi} = C_{\text{ДС}} / C_{\text{ДС}}^{\text{уд}} \quad (81)$$

Для сравнения разных пен рассчитывали площадь поверхности на единицу геометрической поверхности электрода ( $S_{\text{уд}}$ ,  $\text{см}^2/\text{см}^2$ ). Результаты представлены на Рис. 58.

С точки зрения использования пен в качестве катодного материала большое значение имеет  $S_{\text{уд}}$  (Рис. 58). Как и следовало ожидать, площадь поверхности, доступная для электрического поля, увеличивается с ростом толщины осадка. Существенно возрастает удельная поверхность с увеличением тока осаждения пен никеля, что коррелирует с изменением морфологии и структуры пористых осадков.

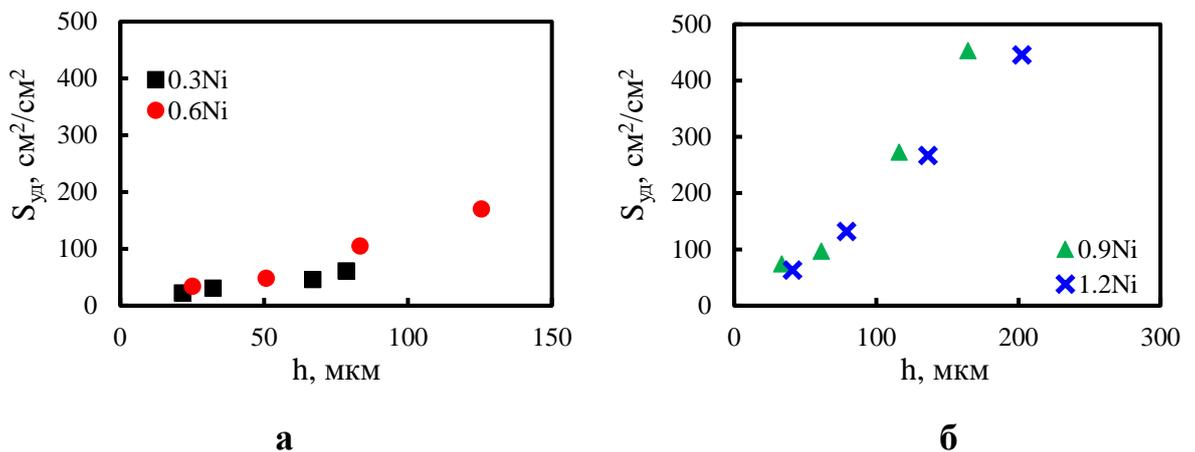


Рисунок 58 – Изменение удельной электрохимической поверхности никелевых пен, определенной методом электрохимической импедансной спектроскопии, по толщине осадка

При расчете удельной площади поверхности относительно геометрической площади электродов происходит увеличение ( $S_{\text{уд}}$ ) по толщине осадка для всех образцов пен (Рис. 58), однако для образцов 0.9Ni и 1.2Ni удельная поверхность возрастает более резко (Рис. 58б). Соответственно высокая удельная поверхность никелевых пен обеспечивает хорошую каталитическую активность данных образцов.

#### 4.4.2 Определение площади поверхности методом циклической вольтамперометрии

Для определения емкости двойного слоя методом циклической вольтамперометрии на исследованных никелевых пенах были получены поляризационные кривые при разных скоростях развертки в области потенциалов, где не протекают процессы переноса заряда (область идеальной поляризации) (Рис. 59). В этом случае общая поляризационная емкость будет представлять собой емкость двойного электрического слоя [21, 141].

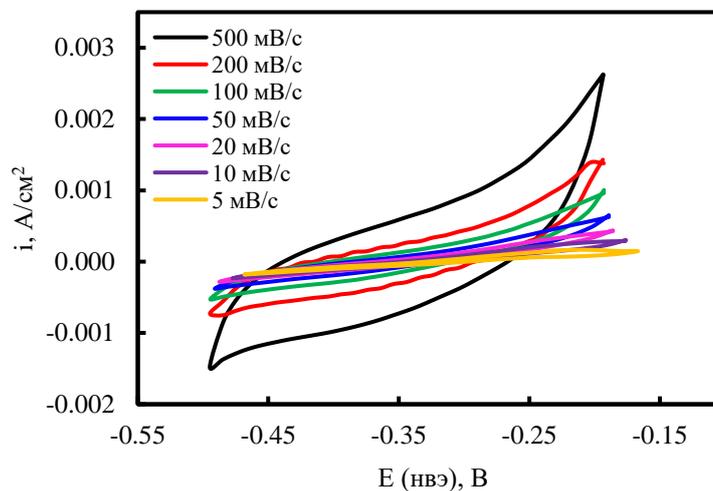


Рисунок 59 – Циклические вольтамперограммы, полученные при разных скоростях развертки потенциала в растворе 1 моль/л NaOH на никелевой пене, осажденной при 0,9 А/см<sup>2</sup> в течение 3 минут

На полученных циклических кривых при каждой скорости развертки находили значение потенциала, при котором величина катодного тока равна величине анодного (для графиков представленных на Рис. 59 потенциал был равен -0,344 В). В этом случае ток на полученной кривой ( $I$ ) пропорционален скорости развертки потенциала ( $\vartheta$ ):

$$I = C_{\text{дс}} \cdot \vartheta \quad (82)$$

В соответствии с ур. 82 емкость ( $C_{ДС}$ ) находили, как тангенс угла наклона прямой в координатах  $I - \vartheta$  (Рис. 60). Результаты расчета емкости для всех исследованных пен никеля представлены в Таблице 20. Удельная емкость гладкого никелевого электрода составила  $15,5 \text{ мкФ/см}^2$ .

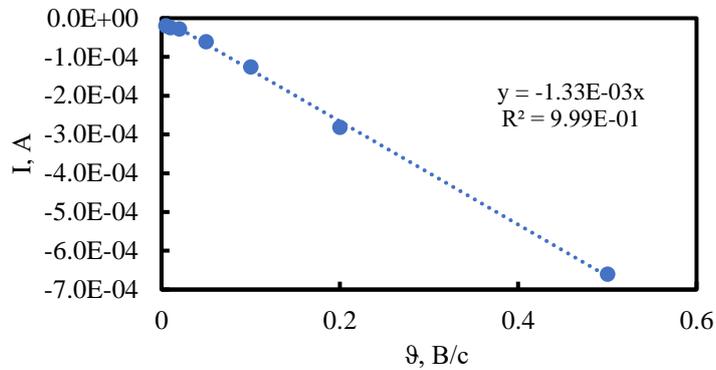


Рисунок 60 – Прямая в координатах  $I - \vartheta$  для никелевой пены, осажденной при  $0,9 \text{ А/см}^2$  в течение 3 минут

Таблица 20. Величина емкости двойного слоя, найденной методом циклической вольтамперометрии (геометрическая площадь пен  $1 \text{ см}^2$ )

Плотность тока осаждения пен, $\text{А/см}^2$	Время осаждения, мин	$h$ , мкм	$C_{ДС}$ , мкФ
0,3	3	21,6	359
	5	32,2	431
	10	67	683
	15	78,5	935
0,6	3	25,1	546
	5	50,6	821
	10	83,3	1550
	15	125,5	2290
0,9	3	33,4	1330
	5	61,3	1200
	10	116,1	3940
	15	164,5	6330
1,2	3	41,0	968
	5	79,0	1580
	10	136,5	3040
	15	202,4	7350

Расчет удельной площади поверхности пористых электродов подробно описан в разделе 4.1.1. Как видно из представленных данных (Рис. 61) характер изменения и величина удельной поверхности, определенной методом циклической вольтамперометрии, хорошо соотносится с данными, полученными методом импедансной спектроскопии.

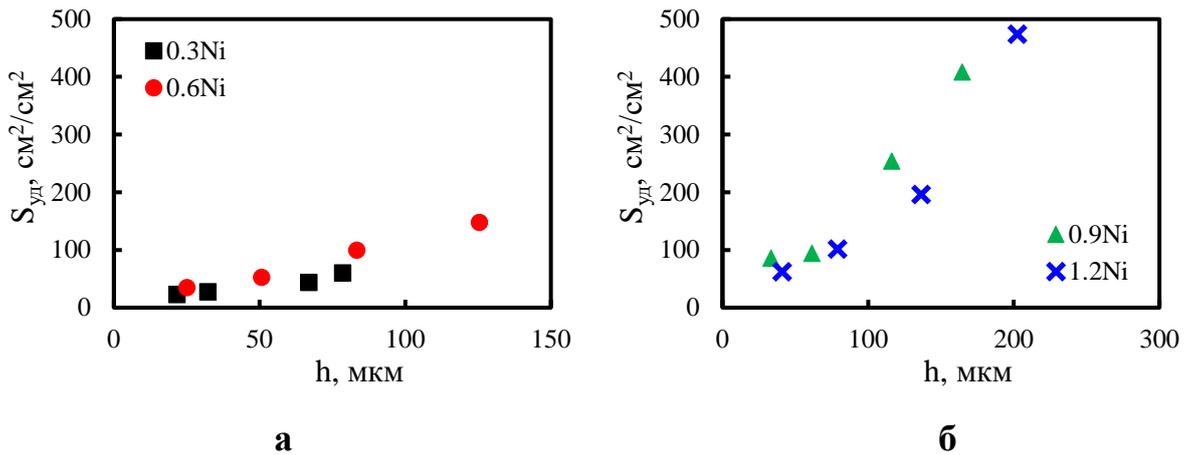


Рисунок 61 – Изменение удельной поверхности никелевых пен, определенной методом циклической вольтамперометрии, по толщине осадка для образцов, полученных при плотностях тока 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>

Поверхность, доступная для электрического поля в отсутствие экранирования пузырьками водорода увеличивается с ростом толщины осадка (Рис. 58, 61, Таблицы 19, 20). Причем повышение габаритной плотности тока осаждения никелевых пен также приводит к увеличению поверхности.

Однако при исследовании электрокаталитических свойств никелевых пен было установлено (раздел 4.2), что деполяризация процесса выделения водорода изменяется по толщине осадка не линейно, то есть существует определенная толщина осадка, при которой наблюдается максимальная деполяризация. При дальнейшем увеличении толщины осадка электрокаталитические свойства пен снижаются или же остаются неизменными. Данный факт связан с экранированием части поверхности пористого никелевого электрода пузырьками газа при

получении водорода электролизом раствора щелочи в условиях высокой плотности тока (0,3 А/см<sup>2</sup>).

В связи с этим была проведена оценка площади электрохимически активной поверхности пористых электродов по величине перенапряжения реакции выделения водорода в щелочи при плотности тока 0,3А/см<sup>2</sup>, рассчитанной на геометрическую площадь электрода. При постоянном токе разница в значениях перенапряжения на гладком никеле ( $\eta_{\text{гл}}$ ) и на пене никеля ( $\eta_{\text{пен}}$ ) связана с разной плотностью тока на гладком никеле ( $i_{\text{гл}}$ ) и истинной плотностью тока на пене никеля ( $i_{\text{п}}$ ), которая определяется величиной поверхности, доступной для электродного процесса. При допущении, что механизм выделения водорода на гладком и на пористом электроде одинаков и подчиняется уравнению Тафеля, можно записать:

$$\Delta\eta = \eta_{\text{гл}} - \eta_{\text{пен}} = b \cdot \log i_{\text{гл}}/i_{\text{п}} \quad (83)$$

$$\Delta\eta = \eta_{\text{гл}} - \eta_{\text{пен}} = b \cdot \log \frac{I_{\text{H}_2} \cdot S_{\text{п}}}{S_{\text{гл}} \cdot I_{\text{H}_2}} \quad (84)$$

Из ур. (84) можно получить уравнение для расчета площади пен, доступной для электрохимического процесса в условиях экранирования пузырьками водорода,  $S_{\text{п}}$ :

$$S_{\text{п}} = S_{\text{гл}} \cdot 10^{\Delta\eta/b} \quad (85)$$

Результаты расчетов площади поверхности, доступной для процесса выделения водорода в растворе щелочи, представлены на Рис. 62. Для сравнения пен, полученных в разных условиях осаждения, были рассчитаны удельные поверхности в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

Площадь образцов 0.9Ni и 1.2Ni в среднем выше, чем у образцов 0.3Ni и 0.6Ni (Рис. 62). Это можно объяснить более однородной структурой никелевых пен, осажденных при плотностях тока 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>. Для данных образцов значительная часть пористости обусловлена макропорами. По-видимому, макропоры облегчают процесс эвакуации пузырьков водорода, в то время как высокая микропористость, наоборот, затрудняет данный процесс. Поскольку

микропористость представляет собой пространство между ветвями дендритов и отдельными дендритами, ей присуща значительная извилистость. Соответственно подобная морфология будет затруднять эвакуацию водорода из объема пористого осадка, что приведет к блокированию части внутренней поверхности и уменьшению поверхности, доступной для реакции.

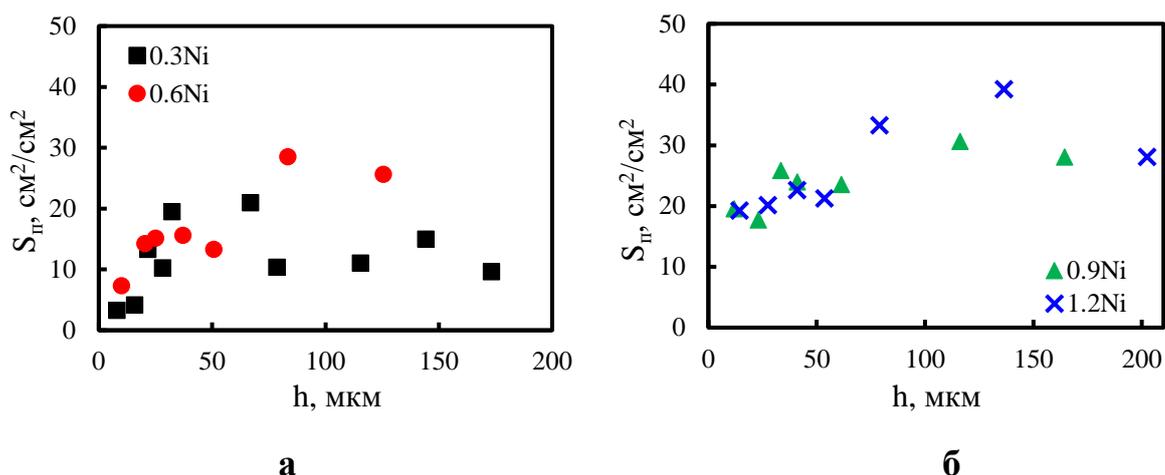


Рисунок 62 – Изменение удельной электрохимически активной площади поверхности образцов 0,3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni во время выделения водорода в щелочи при плотности тока  $0,3 \text{ A}/\text{cm}^2$

На основе полученных данных можно сделать вывод, что увеличение поверхности электрода за счет большей толщины осадка нецелесообразно, ввиду экранирования части поверхности пористого электрода пузырьками газа в условиях промышленного электролиза. В связи с этим необходимо исследование других способов повышения каталитических свойств никелевых пен. Одним из таких способов является нанесение катализатора на поверхность пен никеля.

#### 4.5 Использование катализатора FeNi-P для улучшения каталитических свойств электролитических пен никеля

В связи с тем, что никелевые пены обладают хорошей механической прочностью и высокоразвитой пористой поверхностью, они могут быть

использованы в качестве подложки для нанесения каталитически активных материалов. Известно [22, 25, 34-36, 42, 43, 45-47, 49-53], что соединения содержащие металлы переходной группы, такие как железо, никель, кобальт, а также фосфор позволяют снизить величину перенапряжения водорода.

В данной работе катализатор FeNi-P был синтезирован электрохимическим методом на гладкий никель и никелевые пены по методике, представленной в работе [153]. Состав катализатора и условия его нанесения представлены в Таблице 21.

Таблица 21. Условия синтеза катализатора FeNi-P

Состав	Условия осаждения
NaOH – 1 моль/л	$i = -0,125 \text{ A/cm}^2$
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ( $\text{H}_3\text{Cit}$ ) – 0,4 моль/л	$t = 20 \text{ мин}$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/л	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ – 0,0167 моль/л	
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,25 моль/л	
NaCl – 0,5 моль/л	

Для получения катализатора сначала готовили раствор 0,4 моль/л лимонной кислоты. Далее к данному раствору приливали раствор 1 моль/л NaOH до получения раствора с  $\text{pH} = 7$ . В 100 мл полученной смеси растворяли навески хлорида железа и хлорида никеля. После их растворения добавляли навеску гипофосфита натрия, далее после его растворения добавляли хлорид натрия. Величина  $\text{pH}$  полученного электролита составляла 5-6.

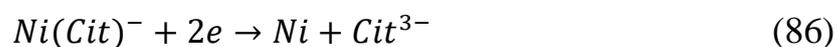
В присутствии анионов лимонной кислоты в растворе образуются цитратные комплексы никеля и железа. Координационные числа наиболее устойчивых цитратных комплексов равны 1:



На образование комплексов в растворе расходуется 0,2167 моль/л цитрат-анионов. При общей концентрации лигандов 0,4 моль/л в растворе имеется их избыток, что способствует устойчивости комплексов.

Данный катализатор осаждали на гладкий никель, а также на никелевую пену, полученную при катодной плотности тока 1,2 А/см<sup>2</sup>, толщиной 136 мкм. Электролиз проводили в стандартной электрохимической ячейке. В качестве противоиэлектрода использовали графитовый стержень, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод.

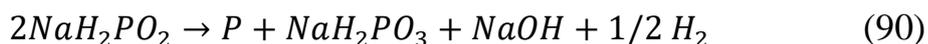
При электрохимическом осаждении катализатора FeNi-P на пористом электроде протекают следующие реакции:



На катоде также восстанавливается фосфор из гипофосфит аниона:



Образование фосфора может протекать и по химической реакции диспропорционирования с образованием фосфора и фосфита натрия  $NaH_2PO_3$  (натриевая соль фосфоновой или ортофосфористой кислоты  $H_3PO_3$ )



В результате этих реакций образуется смесь фосфидов NiFe-P. Фосфиды переходных металлов не гидролизуются, по своему виду и свойствам они больше походят на сплавы [154].

В процессе осаждения сплава на катоде наблюдалось интенсивное выделение водорода. После нанесения катализатора электрод вынимали из ячейки, тщательно промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и взвешивали. Масса сплава, осажденного на пену, составила около 0,0030 г.

Внешний вид полученных электродов со слоем катализатора представлен на Рис. 63. Анализ микрофотографий внешнего вида поверхности пен никеля (Рис. 63) показал, что сплав FeNi-P осаждается на вершинах ветвей дендритов никеля в форме, напоминающей лепестки цветка.

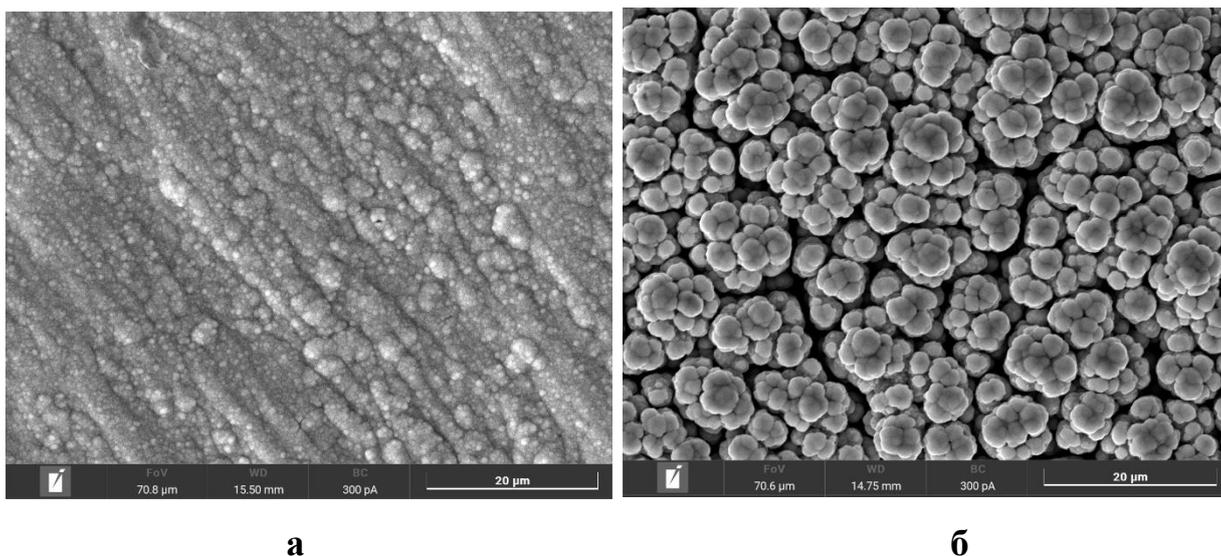


Рисунок 63 – Внешний вид сплава NiFe-P, осажденного на гладкий никель (а) и никелевую пену (б)

Элементный состав пены с катализатором определяли с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Карты распределения элементов представлены на Рис. 64.

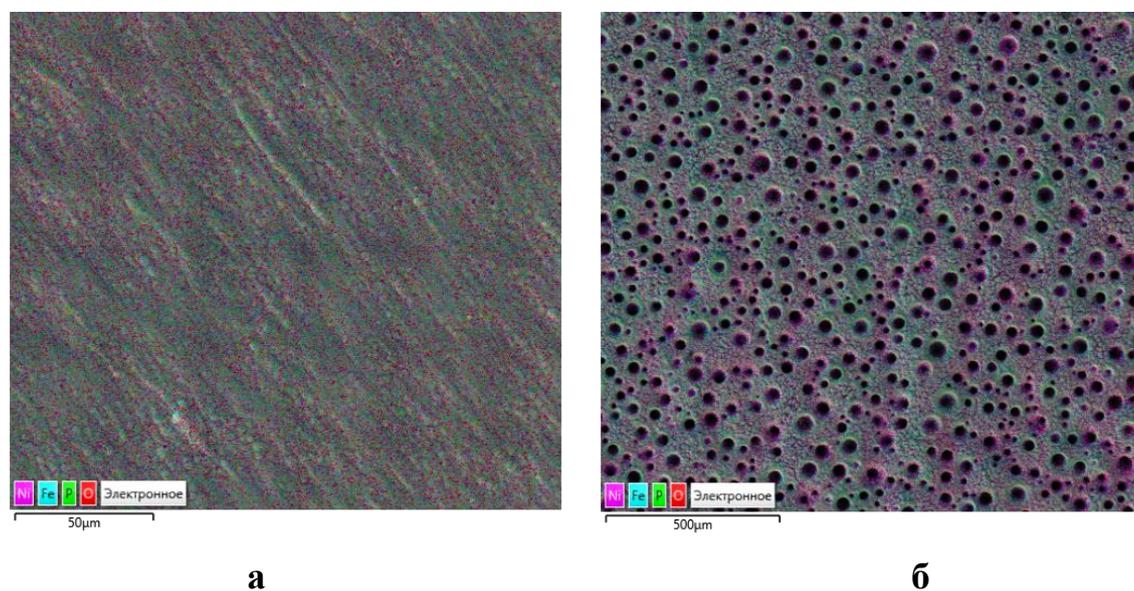


Рисунок 64 – Карта распределения элементов на поверхности NiFe-P катализатора, синтезированного на гладком никеле (а) и никелевой пене (б)

Как видно из Рис. 64, компоненты катализатора достаточно равномерно распределены по поверхности как в случае с гладким никелем, так и в случае с

никелевой пеной. Анализ показал наличие кислорода на поверхности катализатора, что может быть связано с неполной отмывкой осадка от электролита и присутствием фосфит анионов.

Исследование электрокаталитических свойств образцов с катализатором по отношению к реакции выделения водорода проводили в растворе 1 моль/л NaOH. Полученные результаты сравнивали со свойствами гладкого никеля и никелевой пены без нанесенного катализатора. Исследование кинетики процесса выделения водорода проводили методом линейной и циклической вольтамперометрии. Кривые снимали с помощью электрохимической станции PGSTAT 302N в электрохимической ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом были исследуемые образцы, в качестве вспомогательного электрода использовали графитовый стержень. Потенциал измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. Методика снятия линейных поляризационных кривых подробно описана в разделе 2.

На Рис. 65 представлены поляризационные кривые, полученные на электродах с катализатором и без него.

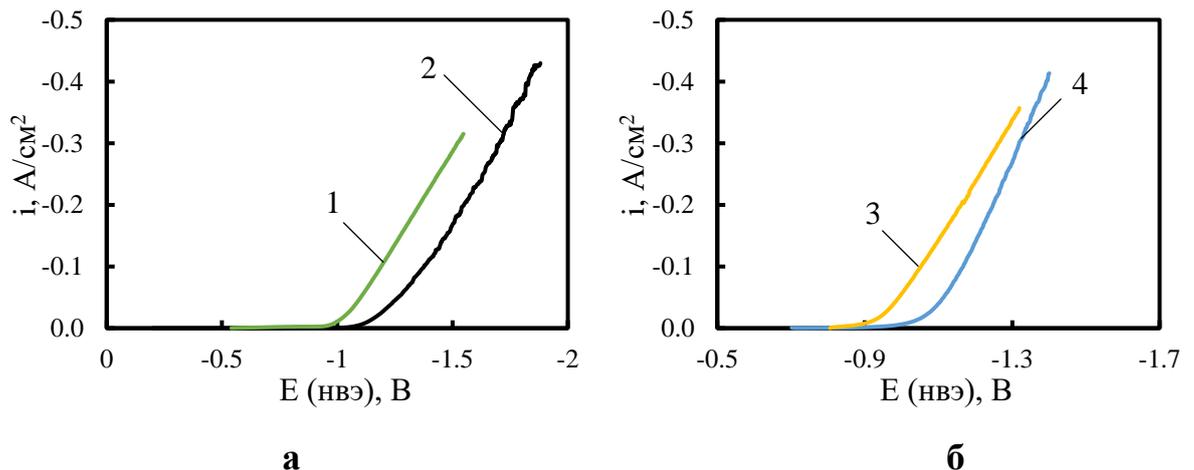


Рисунок 65 – Катодные поляризационные кривые на электродах с нанесенным катализатором и без него; а – Гладкий никелевый электрод с катализатором (1) и без него (2), б – пена, полученная при 1,2 А/см<sup>2</sup> в течение 10 минут с нанесенным катализатором (3) и без него (4)

Как видно из представленных данных (Рис. 65), катализатор способствует увеличению каталитических свойств в случае нанесения его на гладкую поверхность и на никелевую пену. Исходя из полученных поляризационных кривых, была рассчитана величина деполяризации (Таблица 22).

Таблица 22. Величина деполяризации на электродах с нанесенным катализатором NiFe-P и без него

Тип осадка	$\Delta E$ , В	
	Катодные поляризационные кривые	Циклические поляризационные кривые
Гладкий Ni + NiFe-P	0,185	0,192
Пена Ni	0,374	0,355
Пена Ni + NiFe-P	0,439	0,504

При нанесении катализатора NiFe-P на гладкий никель потенциал смещается в положительную область относительно гладкого никелевого электрода без катализатора. 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, так и вследствие присутствия фосфора в составе катализатора.

Циклические вольтамперограммы снимали на никелевых пенах с нанесенным катализатором NiFe-P и без него в растворе 1 моль/л NaOH при скоростях развертки потенциала от 500 мВ/с до 5 мВ/с. Полученные кривые характеризуются хорошей воспроизводимостью в области выделения водорода при сканировании с разной скоростью изменения потенциала (Рис. 66).

Для определения воспроизводимости результатов поляризационных исследований пен при циклировании была проведена статистическая обработка значений деполяризации при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>, найденной при каждой скорости развертки потенциала (Таблица 23).

Для этого рассчитали среднеквадратичное отклонение значений деполяризации при разных скоростях развёртки потенциала:

$$S = \sqrt{S^2} \quad (91)$$

где  $S^2$  – выборочная дисперсия.

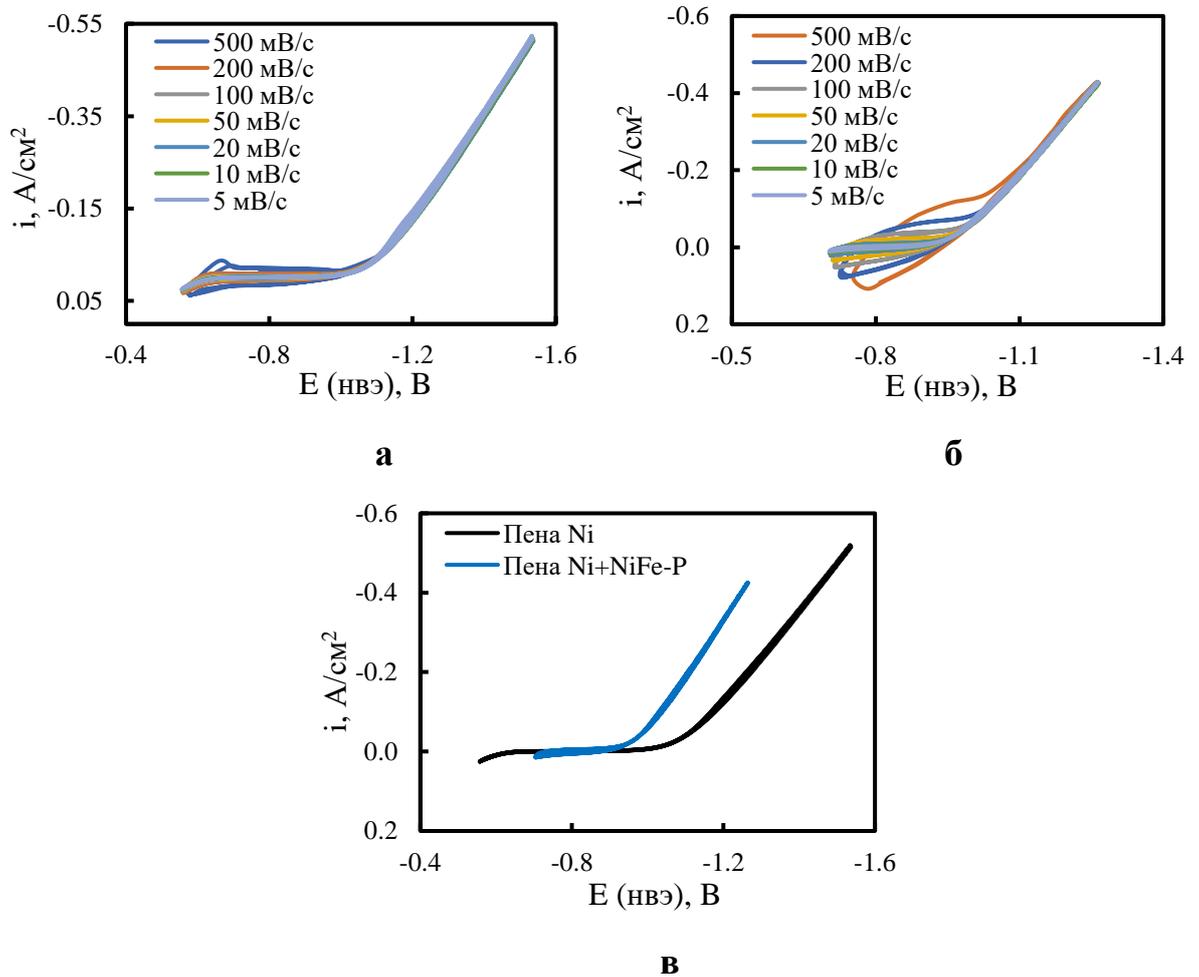


Рисунок 6б – Циклические кривые при разных скоростях развертки потенциала, полученные на пенах никеля без (а) и с катализатором NiFe-P (б); циклические кривые при скорости развертки потенциала 10 мВ/с для пен без и с катализатором NiFe-P (в)

Выборочную дисперсию  $S^2$  определяли как:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{f} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (92)$$

где  $f = n - 1 = 21 - 1 = 20$  – число степеней свободы;  $X_i$  – измеренное  $i$ -е значение.

Выборочное среднее значение ( $\bar{X}$ ) находили по формуле:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (93)$$

$n$  – количество измерений в выборке.

Математическое ожидание величины ( $M(X)$ ) рассчитывали следующим образом:

$$M(X) = \bar{X} \pm S \quad (94)$$

Результаты расчетов представлены в Таблице 23.

Таблица 23. Результаты статистического анализа значений деполяризации реакции выделения водорода при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>

Параметры	Гладкий Ni с катализатором	Никелевая пена с катализатором	Никелевая пена
$\bar{X}$	0,192	0,504	0,355
$S^2$	0,00048	0,00009	0,00010
$S$	0,0219	0,00997	0,0100
$M(X)$	0,192±0,022	0,504±0,010	0,355±0,010

Из полученных результатов можно сделать вывод, что значения деполяризации выделения водорода сопоставимы при разных скоростях развёртки потенциала. Данный факт свидетельствует о стабильности электрокаталитических свойств пен при циклировании.

Как видно из представленных данных нанесение катализатора на поверхность никелевых пен позволяет увеличить деполяризацию (Рис. 66в). При этом стоит отметить, что сплав NiFe-P проявляет хорошую стабильность во время циклирования (Рис. 66б). В связи с этим данное соединение можно использовать для улучшения каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода в щелочи.

#### 4.6 Заключение по главе

1. В качестве параметров, характеризующих электрокаталитические свойства никелевых пен, предложено использовать величину деполяризации относительно потенциала гладкого никелевого электрода в растворе щелочи при

фиксированной плотности тока, а для оценки зависимости электрокаталитической активности от плотности тока выделения водорода – критерий, представляющий собой долю деполяризации относительно перенапряжения водорода на гладком электроде.

2. Пены никеля, полученные на медной подложке, проявляют более низкую электрокаталитическую активность по отношению к реакции выделения водорода по сравнению с пенами, осажденными на никелевую подложку, что связано с более низкой пористостью никелевых осадков на медной подложке.

3. С ростом толщины осадка величина деполяризации реакции выделения водорода увеличивается до определенного значения, после чего электрокаталитические свойства снижаются. Увеличение электрокаталитических свойств пен связано с повышением площади поверхности, доступной для реакции выделения водорода, а последующее снижение с экранированием части поверхности пузырьками газа. Максимальная толщина осадков, обеспечивающих наилучшие электрокаталитические свойства соответствует 70 мкм в случае плотности тока осаждения пен 0,3 А/см<sup>2</sup>, 100 мкм для 0,6 А/см<sup>2</sup> и 140 мкм для 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>.

4. Пены, полученные при плотности тока 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>, обладают высокими электрокаталитическими свойствами (деполяризация при плотности тока получения водорода 0,3 А/см<sup>2</sup> составляет 312 мВ) уже при малой толщине 10-14 мкм, а увеличение их толщины до 136 мкм позволяет повысить деполяризацию до 374 мВ. Данный факт связан с тем, что при высоких плотностях тока осаждения пен формирование стабильной матрицы пузырьков газа происходит в течение первых минут осаждения, что в результате способствует получению системы макропор, равномерно распределенных по всей толщине осадка. Максимальные электрокаталитические свойства пен, полученных при плотности тока 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>, объясняются высокой долей макропор (выше 25%), которая делает доступной большую часть поверхности электрода для реакции выделения водорода.

5. Импульсный режим задания тока при получении никелевых пен оказывает влияние на их электрокаталитические свойства, однако положительный эффект наблюдается только в случае плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$ . Наибольшая деполяризация процесса получения водорода ( $345 \div 350 \text{ мВ}$ ) была получена на пенах, которые осаждали при длительности импульса  $10 \text{ с}$ , причем длительность паузы в данном случае не оказывала значительного влияния на свойства пен.

6. Площадь поверхности пен никеля, доступная для электрического поля в отсутствие процесса выделения водорода, увеличивается линейно с ростом толщины осадков и зависит от плотности тока осаждения пен. Величина электрохимически активной поверхности выделения водорода в растворе щелочи существенно меньше удельной поверхности пен и по мере увеличения их толщины перестает изменяться, что связано с экранированием части внутренней поверхности осадка пузырьками газа. В связи с этим использование в качестве электродов пористых осадков большой толщины нецелесообразно.

7. Установлено, что нанесение катализатора NiFe-P на поверхность электролитических никелевых пен позволяет увеличить деполяризацию относительно потенциала гладкого электрода до  $440 \text{ мВ}$ .

## 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/см<sup>2</sup>) 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 А/см<sup>2</sup> 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 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. Nikolić, N. D. Effect of the electrolysis regime on the structural characteristics of honeycomb-like electrodes / N. D. Nikolić, G. Branković, M. G. Pavlović // *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 32. – P. 79-87. DOI:10.20450/mjcce.2013.112
6. 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
7. 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

8. Accelerated service life test of electrodeposited NiSn alloys as bifunctional catalysts for alkaline water electrolysis under industrial operating conditions / V. D. Jovića, B. M. Jovića, U. Č. Lačnjevac, N. V. Krstajić, P. Zabinski, N. R. Elezović // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – № 819. – P. 16–25. DOI:10.1016/j.jelechem.2017.06.011

9. Бекиров, Э. А. Развитие энергокомплексов по получению водорода на территории Республики Крым / Э. А. Бекиров, М. М. Асанов, С. Ш. Нусретова // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. – 2021. – Т. 23, № 2. – С. 161-172. DOI: 10.30724/1998-9903-2021-23-2-161-172

10. Brauns, J. Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review / J. Brauns, T. Turek // *Processes*. – 2020. – № 8. – P. 248. DOI: 10.3390/pr8020248

11. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы / С.А. Григорьев, В.И. Порембский, В.Н. Фатеев, Р. О. Самсонов, С. И. Козлов // *Транспорт на альтернативном топливе*. – 2008. – № 3. – С. 62-69.

12. A Powder Metallurgy Route to Produce Raney-Nickel Electrodes for Alkaline Water Electrolysis / Ch. I. Bernäcker, T. Rauscher, T. Büttner, B. Kieback, L. Röntzsch // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – № 166. – P. F357-F363. DOI: 10.1149/2.0851904jes

13. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology / S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, P. Millet // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – № 45. – P. 26036-26058. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.109

14. *Comprehensive treatise of electrochemistry. Vol. 7. Kinetics and mechanisms of Electrode processes* / ed. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager et al. – New York: Plenum Press, 1983. – 788 p.

15. Якименко, Л. М. Электролиз воды / Л. М. Якименко, И. Д. Модылевская, З. А. Ткачек. – Издательство «Химия», Москва, 1970. – 264 с.

16. Bagotsky, V. S. Fundamentals of electrochemistry / V.S. Bagotsky. – New Jersey.: John Wiley & Sons, 2006. – 722 p.
17. Баймаков, Ю. В. Электролиз в гидрометаллургии / Ю.В. Баймаков, А. И. Журин – М.: Metallurgizdat, 1963. – 617 с.
18. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим. – технолог. спец. вузов. – 4е изд., перераб. и доп. / Л.И. Антропов – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
19. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К.Феттер. – М.: Химия, 1987. – 849 с.
20. Кинетика электродных процессов / А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов. – Издательство Московского университета, 1952. – 319 с.
21. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: Учебное пособие. – 3-е изд., испр. / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – СПб.: Лань, 2015. – 672 с.
22. Ni Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution / Zh. Chen, X. Duan, W. Wei, Sh. Wang, Bing-Jie // Journal of Materials Chemistry A– 2019. – № 7. – P. 14971-15005. DOI: 10.1039/C9TA03220G
23. Recent Progress in Layered Double Hydroxide-Based Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction / Q. Chen, Y. Yu, J. Li, H. Nan, Sh. Luo, Ch. Jia, P. Deng, Sh. Zhong, X. Tian // ChemElectroChem. – 2022. – № 9. – P. e202101387. DOI: 10.1002/celec.202101387
24. A Review of the Application of Heterostructure Catalysts in Hydrogen Evolution Reaction / Sh. Dong, Y. Li, Zh. Zhao, R. Li, J. He, J. Yin, B. Yan, X. Zhang // ChemistrySelect. – 2022. – № 7. – P. e202104041. DOI: 10.1002/slct.202104041
25. Recent Advances on Bimetallic Transition Metal Phosphides for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction / T. O. Ogundipe, L. Shen, Y. Shi, Zh. Lu, Ch. Yan // ChemistrySelect. – 2022. – № 7 – P. e202200291. DOI:10.1002/slct.202200291
26. Recent progress on the long-term stability of hydrogen evolution reaction electrocatalysts / W. Zhai, Y. Ma, D. Chen, J. C. Ho, Zh. Da, Y. Qu // InfoMat. – 2022. – Vol. 4, № 9. – P. 12357. DOI: 10.1002/inf2.12357

27. Разработка электродных наноматериалов для щелочного электролиза воды / М. В. Лебедева, А. П. Антропов, А. В. Рагуткин, Н. К. Зайцев, Н. А. Яштулов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 5. – С. 642-651. DOI: 10.31857/S0040357121050079
28. Катализаторы реакции электрохимического выделения водорода на основе электролитических и химико-каталитических сплавов рения и никеля / В. В. Кузнецов, Ю. Д. Гамбург, В. М. Крутских, В. В. Жуликов, Е. А. Филатова, А. Л. Тригуб, О. А. Белякова // Электрохимия. – 2020. – Т. 56, № 10. – С. 909-920. DOI: 10.31857/S0424857020100072
29. Электрохимическая активность катодов с платиновым и платина-палладиевым электрокатализаторами для щелочного электролиза / Ю. И. Крюков, В. П. Луковцев, Е. М. Петренко, Н. С. Хозяинова // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12, №№ 1. – С. 36-38.
30. Yang, W. Recent progress in electrode fabrication for electrocatalytic hydrogen evolution reaction: A mini review / W. Yang, Sh. Chen // Chemical Engineering Journal. – 2020. – № 393 – P. 124726. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124726
31. Chia, X. Tunable Pt–MoS<sub>x</sub> Hybrid Catalysts for Hydrogen Evolution / X. Chia, N. A. A. Sutrisnoh, M. Pumera // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2018. – № 10. – P. 8702-8711. DOI: 10.1021/acsami.7b19346
32. Sadhanala, H. K. Boosting Electrocatalytic Hydrogen Evolution of Nickel foam Supported Nickel Hydroxide by Ruthenium Doping / H. K. Sadhanala, I. Perelshtein, A. Gedanken // ChemistrySelect. – 2020. – № 5. – P. 9626-9634. DOI: 10.1002/slct.202002906
33. Ruthenium-Decorated Cobalt Selenide Nanocrystals for Hydrogen Evolution / M. Wang, Zh. Dang, M. Prato, U. Petralanda, I. Infante, D. V. Shinde, L. De Trizio, L. Manna // ACS Applied Nano Materials. – 2019. – № 2. – P. 5695-5703. DOI: 10.1021/acsanm.9b01205
34. A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction / M. Gong, D.-Y. Wang, Ch.-Ch. Chen, B.-J. Hwang, H. Dai // Nano Research. – 2016. – № 9. – P. 28-46. DOI: 10.1007/s12274-015-0965-x

35. Applications of Nickel-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction / L. Huo, Ch. Jin, K. Jiang, Q. Bao, Zh. Hu, J. Chu // *Advanced Energy and Sustainability Research*. – 2022. – № 3. – P. 2100189. DOI: 10.1002/aesr.202100189
36. Bifunctional CoNi/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni foam electrodes for efficient overall water splitting at a high current density / Sh. Li, S. Sirisomboonchai, A. Yoshida, X. An, X. Hao, A. Abudula. G. Guan // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – № 6. – P. 19221-19230. DOI: 10.1039/c8ta08223e
37. Vermicular Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> heterostructure supported on nickel foam as efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline solution / Y. Zhou, X. Yang, Sh. Xi, B. He, Y. Song // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – № 45. – P. 11138-11147. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.056
38. Three-dimensional ZnCo/MoS<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/NF heterostructure supported on nickel foam as highly efficient catalyst for hydrogen evolution reaction / J. Jiang, H. Cong, X. Huang, R. Sun, Y. Li, W. Xu, H. Wang, Sh. Han // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – № 47. – P. 2947-2957. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.217
39. 3D Ni-Co sulfoxide nanosheet arrays electrodeposited on Ni foam: A bifunctional electrocatalyst towards efficient and stable water splitting / Ch. Li, X. Zhao, Y. Liu, W. Wei, Y. Lin // *Electrochimica Acta*. – 2018. – № 292. – P. 347-356. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.06.159
40. Copper (0) Doping Makes Cobalt-Nickel Hydroxide a High-Efficiency Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction / J. Bai, Q. Sun, M. Zhou, L. Wang, Y. Shen, Y. Ma, Z. Wang, Ch. Zhao // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – Vol. 165, № 13. – P. H866-H871. DOI: 10.1149/2.0881813jes
41. A 3D Nanoporous Ni–Mo Electrocatalyst with Negligible Overpotential for Alkaline Hydrogen Evolution / Y. Wang, G. Zhang, W. Xu, P. Wan, Zh. Lu, Y. Li, X. Sun // *ChemElectroChem*. – 2014. – № 1. – P. 1138-1144. DOI: 10.1002/celec.201402089
42. A Self-Assembled Flower-Like Structure of Nickel-Cobalt Phosphide Nanosheets Supported on Nickel Foam for Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction / Sh. Li, Y. Zou, L. Li, Y. Dong, Y. Zhu // *ChemistrySelect*. – 2019. – № 4. – P. 6295-6303. DOI: 10.1002/slct.201900197

43. Highly porous Ni–P electrode synthesized by an ultrafast electrodeposition process for efficient overall water electrolysis / D. Song, D. Hong, Y. Kwon, H. Kim, J. Shin, H. M. Lee, E. Cho // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – № 8. – P. 12069-12079. DOI: 10.1039/d0ta03739g
44. Electrosynthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ultrathin nanosheet arrays for efficient electrocatalytic water splitting in alkaline and neutral media / L. Zhang, B. Liu, N. Zhang, M. Ma // *Nano Research*. – 2018. – Vol. 11, № 1. – P. 323-333. DOI: 10.1007/s12274-017-1634-z
45. Каталитически активный композиционный материал на основе оксидов переходных металлов / А. В. Храменкова, В. М. Липкин, А. В. Емелин, М. С. Липкин, Ж. И. Беспалова // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. – 2017. – Т. 194, №2. – С. 97-105. DOI: 10.17213/0321-2653-2017-2-97-105
46. Optimized Nickel-Cobalt and Nickel-Iron Oxide Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Water Electrolysis / A. Y. Faid, A. O. Barnett, F. Seland, S. Sunde // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 166, № 8. – P. F519-F533. DOI: 10.1149/2.0821908jes
47.  $\text{Fe}_2\text{P}$  nanoparticles embedded on Ni<sub>2</sub>P nanosheets as highly efficient and stable bifunctional electrocatalysts for water splitting / X. Wang, B. Wang, Y. Chen, M. Wang, Q. Wu, K. Srinivas, B. Yu, X. Zhang, F. Ma, W. Zhang // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – № 105. – P. 266–273. DOI: 10.1016/j.jmst.2021.06.080
48. Nickel Nanowire Arrays with Preferential Orientation for Boosting Hydrogen Evolution Reaction Capability / X. Feng, Sh. Bian, N. Wang, F. Wang, H. Guan, X. Hao, M. Ma, X. Gao, Y. Chen // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2020. – № 167. – P. 106501. DOI: 10.1149/1945-7111/ab9756
49. An Efficient Electrocatalyst by Electroless Cobalt–Nickel–Phosphorus Alloy Plating on Three-Dimensional Graphene for Hydrogen Evolution Reaction / M. Lu, L. Wang, B. Jiang, J. Zheng // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 166, № 2. – P. D69-D76. DOI: 10.1149/2.1261902jes

50. Высокоэффективные композитные катоды для щелочного электролиза воды / В. Н. Кулешов, Н. В. Кулешов, С. А. Довбыш, Е. Я. Удрис, Ю. А. Славнов, С. А. Григорьев, Н. А. Яштулов, // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 3. – С. 327-331.

51. Щелочной электролиз воды для систем электрохимического аккумулирования энергии / В. Н. Кулешов, Н. В. Кулешов, С. В. Курочкин, А. А. Гаврилюк, С. В. Тютрина // Современные наукоемкие технологии. – 2022. – № 5-1. – С. 94-99. DOI: 10.17513/snt.39154

52. Разработка и исследование комбинированных никелевых электродов для щелочного электролиза воды / Н. В. Кулешов, В. Н. Кулешов, Е. Я. Удрис, Ю. А. Славнов // Наука в центральной России. – 2013. – № 5S. – С. 27-31.

53. Разработка новых электрокатализаторов для низкотемпературного электролиза воды / В. Н. Кулешов, Н. В. Коровин, Н. В. Кулешов, Е. Я. Удрис, А. Н. Бахин // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12, № 2. – С. 51-58.

54. Scalable Synthesis of Hollow MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Modified on Porous Ni for Improved Hydrogen Evolution Reaction / X. Lu, J. Sun, Zh. Liu, Y. Pan, Y. Li, D. Zhang, Y. Lin, X. Qu // Journal of The Electrochemical Society. – 2021. – № 168. – P. 056519. DOI: 10.1149/1945-7111/ac0063

55. NiCoP/NiOOH nanoflowers loaded on ultrahigh porosity Co foam for hydrogen evolution reaction under large current density / Y. Pei, L. Huang, L. Han, H. Zhang, L. Dong, Q. Jia, Sh. Zhang // Green Energy & Environment. – 2022. – № 7. – P. 467-476. DOI: 10.1016/j.gee.2020.10.019

56. Ultra-porous Co foam supported FeCoP electrode for high efficiency hydrogen evolution reaction / Y. Pei, H. Zhang, L. Han, L. Huang, L. Dong, Q. Jia, Sh. Zhang // Nanotechnology. – 2021. – № 32. – P. 024001. DOI: 10.1088/1361-6528/abb8a7

57. Potentiostatically deposited bimetallic cobalt nickel selenide nanostructures on nickel foam for highly efficient overall water splitting / J. A. Rajesh, I. Jo, S. Kang, H. Kim, K. Ahn // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – № 46. – P. 7297-7308. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.252

58. A new hyperbranched water-splitting technique based on  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  nano composite catalyst for high-performance of hydrogen evolution reaction / A. Q. Mugheri, M. R. Daudpoto, A. A. Sangah, N. Mugheri, Z. M. El-Bahy, Y. A. El-Badry // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – № 47. – P. 2124-2133. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.173
59. Electrodeposited Ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis / S. H. Ahn, S. J. Hwang, S. J. Yoo, I. Choi, H.-J. Kim, J. H. Jang, S. W. Nam, T.-H. Lim, T. Lim, S.-K. Kim, J. J. Kim // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – № 22. – P. 15153. DOI: 10.1039/c2jm31439h
60. Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction / I. Herraiz-Cardon, E. Ortega L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – № 37. – P. 2147-2156. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.155
61. Porous nickel electrodes with controlled texture for the hydrogen evolution reaction and sodium borohydride electrooxidation / Ch. Xu, P. Chen, B. Hu, Q. Xiang, Y. Cen, B. Hu, L. Liu, Y. Liu, D. Yu, Ch. Chen // *CrystEngComm*. – 2020. – № 22. – P. 4228–4237. DOI: 10.1039/d0ce00344a
62. Marozzi, C. A. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis Part 2: Hydrogen evolution reaction on macroporous nickel electrodes / C. A. Marozzi, A. C. Chialvo // *Electrochimica Acta*. – 2001. – № 46. – P. 861–866. DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00670-8
63. Effects of ultrasonic field on structure evolution of Ni film electrodeposited by bubble template method for hydrogen evolution electrocatalysis / X. Yu, J. Yang, Zh. Sui, M. Wang // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2021. – № 25. – P. 2201–2212. DOI: 10.1007/s10008-021-04980-4
64. Fabrication of porous Ni-Co catalytic electrode with high performance in hydrogen evolution reaction / J. Wang, H. Shao, S. Ren, A. Hu, M. Li // *Applied Surface Science*. – 2021. – № 539. – P. 148045. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148045
65. Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and Ni-Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media / C. González-

Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – № 38. – P. 10157-10169. DOI:10.1016/j.ijhydene.2013.06.016

66. Fabrication of Three-Dimensional Multiscale Porous Alloy Foams at a Planar Substrate for Efficient Water Splitting / X. Teng, J. Wang, L. Ji, Y. Liu, C. Zhang, Z. Chen // *ACS Sustainable Chemistry Engineering*. – 2019. – № 7. – P. 5412–5419. DOI:10.1021/acssuschemeng.8b06452

67. Dual-functioning porous catalysts: robust electrooxidation of small organic molecules and water electrolysis using bimetallic Ni/Cu foams / M. R. Rizk, M. G. Abd El-Moghny, A. Mazhar, M. S. El-Deab, B. E. El-Anadouli // *Sustainable Energy Fuels*. – 2021. – № 5. – P. 986–994. DOI: 10.1039/d0se01835j

68. Transition Metal Foam Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction / D. M. F. Santos, S. Eugénio, C. A. C. Sequeira, M. F. Montemor // *ECS Transactions*. – 2015 – Vol. 64, № 29. – P. 9-16. DOI: 10.1149/06429.0009ecst

69. Study of the catalytic activity of 3D macroporous Ni and NiMo cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis / C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2016. – № 46. – P. 791-803. DOI: 10.1007/s10800-016-0970-0

70. Recent Advances in Ni-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction / C. Hu, Ch. Lv, N. Zeng, A. Liu, Y. Liu, L. Hu, P. Li, Y. Yao, J. Cai, T. Tang // *Energy Technology*. – 2022. – Vol. 11, №1. – P. 2201048. DOI: 10.1002/ente.202201048

71. A Study on the Effect of Electrodeposition Parameters on the Morphology of Porous Nickel Electrodeposits / S. Sengupta, A. Patra, S. Jena, K. Das, S. Das // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2018. – Vol. 49A. – P. 920-937. DOI:10.1007/s11661-017-4452-8

72. Hierarchically 3D porous films electrochemically constructed on gas–liquid–solid three-phase interface for energy application / M. Wang, X. Yu, Z. Wang, X. Gong, Zh. Guob L. Dai // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – № 5. – P. 9488–9513. DOI: 10.1039/c7ta02519j

73. Zhao, X. Gas Bubbles in Electrochemical Gas Evolution Reactions / X. Zhao, H. Ren, L. Luo // *Langmuir*. – 2019. – № 35. – P. 5392-5408. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00119
74. Effect of Bubble Behavior on the Morphology of Foamed Porous Copper Prepared via Electrodeposition / H. Zhang, Y. Ye, R. Shen, Ch. Ru, Y. Hu // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – Vol. 160, № 10. – P. D441-D445. DOI: 10.1149/2.019310jes
75. Three-dimensional porous Cu<sub>2</sub>O with dendrite for efficient photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> under visible light / L. Cui, L. Hu, Q. Shen, X. Liu, H. Jia, J. Xue // *Applied Surface Science*. – 2022. – № 581. – P. 152343. DOI:10.1016/j.apsusc.2021.152343
76. Shahbazi, P. Fabricated Cu<sub>2</sub>O porous foam using electrodeposition and thermal oxidation as a photocatalyst under visible light toward hydrogen evolution from water / P. Shahbazi, A. Kiani // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41, № 39. – P. 17247-17256. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.07.080
77. Shahbazi, P. Fabrication of metal sulfide porous foams via electrodeposition and galvanic replacement reaction / P. Shahbazi, A. Kiani // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2015. – № 134. – P. 165–174. DOI:10.1016/j.solmat.2014.11.046
78. Effects of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and BTA on the nanostructure of copper foam prepared by electrodeposition / D. Nam, R. Kim, D. Han, J. Kim, H. Kwon // *Electrochimica Acta*. – 2011. – № 56. – P. 9397-9405. DOI:10.1016/j.electacta.2011.08.025
79. Dual-functional porous copper films modulated via dynamic hydrogen bubble template for in situ SERS monitoring electrocatalytic reaction / H. Yang, X. Hao, J. Tang, W. Jin, Ch. Liu, H. Hou, X. Ji, J. Hua // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 494. – P. 731-739. DOI:10.1016/j.apsusc.2019.07.241
80. Design of porous metal collector via bubble template-assisted electrochemical deposition using numerical simulation / G. Inoue, Sh. Abe, R. Gao, K. Park, M. So, Y. Matsukuma, N. Kimura, Y. Tsuge // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2022. – № 10. – P. 100266. DOI:10.1016/j.cejadv.2022.100266

81. 3D Porous Cu Current Collectors Derived by Hydrogen Bubble Dynamic Template for Enhanced Li Metal Anode Performance / H. Qiu, T. Tang, M. Asif, X. Huang, Y. Hou // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – № 29. – P. 1808468. DOI: 10.1002/adfm.201808468
82. Shin, H. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process / H. Shin, J. Dong, M. Liu // *Advanced Materials*. – 2003. – Vol. 15, № 19. – P. 1610-1614. DOI: 10.1002/adma.200305160
83. Effect of Electrodeposition Parameters on the Morphology of Three-Dimensional Porous Copper Foams / J. Niu, X. Liu, K. Xia, L. Xu, Y. Xu, X. Fang, W. Lu // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2015. – № 10. – P. 7331- 7340. DOI: 10.1016/S1452-3981(23)17352-4
84. Mechanism of formation of the honeycomb-like structures by the regime of the reversing current (RC) in the second range / K. Berkesi, P. M. Živković, N. Elezović, U. Lačnjevac, E. Hristoforou, N. D. Nikolić // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – № 833. – P. 401-410. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.12.021
85. Kim, J. Preparation of copper foam with 3-dimensionally interconnected spherical pore network by electrodeposition / J. Kim, R. Kim, H. Kwon // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – № 10. – P. 1148-1151. DOI:10.1016/j.elecom.2008.05.035
86. Superhydrophobicity of 3D Porous Copper Films Prepared Using the Hydrogen Bubble Dynamic Template / Y. Li, W. Jia, Y. Song, X. Xia // *Chemistry of Materials*. – 2007. – № 19. – P. 5758-5764. DOI: 10.1021/cm071738j
87. Construction of three-dimensional MnO<sub>2</sub>/Ni network as an efficient electrode material for high performance supercapacitors / N. Swain, A. Mitra, B. Saravanakumar, S. K. Balasingam, S. Mohanty, S. K. Nayak, A. Ramadoss // *Electrochimica Acta*. – 2020. – № 342. – P. 136041. DOI:10.1016/j.electacta.2020.136041
88. Engineering of Thermally Converted 3D-NiO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ni//3D-γ-Fe<sub>4</sub>N–C@Ni/SS Porous Electrodes for High-performance Supercapatteries / N. Swain, B.

Saravanakumar, S. Mohanty, A. Ramadoss // *Electrochimica Acta*. – 2022. – № 412. – P. 140076. DOI:10.1016/j.electacta.2022.140076

89. Enhancement of hydrogen evolution reaction kinetics in alkaline media by fast galvanic displacement of nickel with rhodium – From smooth surfaces to electrodeposited nickel foams / A. Z. Jovanović, L. Bijelić, A. S. Dobrota, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, I. A. Pasti // *Electrochimica Acta*. – 2022. – № 414. – P. 140214. DOI:10.1016/j.electacta.2022.140214

90. Three-dimensional porous nano-Ni supported silicon composite film for high-performance lithium-ion batteries / Y.Q. Zhang, X.H. Xia, X.L. Wang, Y.J. Mai, S.J. Shi, Y.Y. Tang, C.G. Gu, J.P. Tu // *Journal of Power Sources*. – 2012. – № 213. – P. 106-111. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.03.052

91. NiCoP 1D nanothorns grown on 3D hierarchically porous Ni films for high performance hydrogen evolution reaction / Y. Jia, J. Xie, Y. Yang, X. Fu, R. Sun, Ch. Wong // *Chinese Chemical Letters*. – 2020. – № 31. – P. 855-858. DOI:10.1016/j.cclet.2019.06.021

92. Honeycomb-like porous 3D nickel electrodeposition for stable Li and Na metal anodes / Y. Xu, A. S. Menona, P. P. R.M.L. Harks, D. C. Hermes, L. A. Haverkate, S. Unnikrishnan, F. M. Mulder // *Energy Storage Materials*. – 2018. – № 12. – P. 69-78. DOI:10.1016/j.ensm.2017.11.011

93. Electrocatalytic Activities of Macro- Porous Nickel Electrode for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Media / A. A. Mohamed, R. M. Abdel-Karim, Kh. M. Zohdy, S. M. El-Raghy // *Egyptian Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 62, № 4. – P. 665-678. DOI: 10.21608/EJCHEM.2018.5017.1443

94. Hydrogen Bubble Templating of Fractal Ni catalysts for Water Oxidation in Alkaline Media / M. Hao, V. Charbonneau, N. N. Fomena, J. Gaudet, D. Bruce, S. Garbarino, D. A Harrington, D. Guay // *ACS Applied Energy Materials*. – 2019. – Vol. 2, № 8. – P. 5734-5743. DOI: 10.1021/acsaem.9b00860

95. Wu, M.-S. Hollow mesoporous nickel dendrites grown on porous nickel foam for electrochemical oxidation of urea / M.-S. Wu, Y.-Jh. Sie, Sh.-B. Yang //

Electrochimica Acta. – 2019. – № 304. – P. 131-137.  
DOI:10.1016/j.electacta.2019.02.100

96. Huet, F. Oxygen evolution on electrodes of different roughness: an electrochemical noise study / F. Huet, M. Musiani, R. P. Nogueira // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2004. – № 8. P. 786-793. DOI: 10.1007/s10008-004-0546-5

97. Hydrogen evolution assisted deposition of a three-dimensional porous nickel film for the electrocatalytic oxidation of histamine / J. Wang, Y. Liu, X. Deng, N. Zhao, X. Ying, B.-C. Ye, Y. Li // Microchim Acta. – 2017. – № 184 – P. 3893-3900. DOI: 10.1007/s00604-017-2411-0

98. Influence of sodium dodecyl sulphate on the surface morphology and infrared emissivity of porous Ni film / J. Guo, X. Guo, J. Zeng, L. Nie, J. Dong, L. Peng, W. Ding // Infrared Physics and Technology. – 2018. – № 93. – P. 162-170. DOI:10.1016/j.infrared.2018.07.029

99. Modification of porous nickel electrodes with silver nanoparticles for hydrogen production / V. Pérez-Herranz, R. Medina, P. Taymansd, C. González-Buch, E.M. Ortega, G. Sánchez-Loredo, G.J. Labrada-Delgado // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2018. – № 808. – P. 420-426. DOI:10.1016/j.jelechem.2017.06.022

100. Controllable 3D Porous Ni Current Collector Coupled with Surface Phosphorization Enhances Na Storage of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Nanosheet Arrays / X. Fan, R. Sun, Y. Zhu, Sh. Zhang, L. Gou, L. Lu, D. Li // Small. – 2022. – № 18. – P. 2106161. DOI: 10.1002/smll.202106161

101. The structure evolution mechanism of electrodeposited porous Ni films on NH<sub>4</sub>Cl concentration / X. Yu, M. Wang, Zh. Wang, X. Gong, Zh. Guo // Applied Surface Science. – 2016. – № 360. – P. 502-509. DOI:10.1016/j.apsusc.2015.10.174

102. Yu, X. The Structure Evolution Mechanism of Ni Films Depending on Hydrogen Evolution Property During Electrodeposition Process / X. Yu, Zh. Yuan // Metallurgical and Materials Transactions B. – Vol. 50B. – 2019. – P. 587-594. DOI:10.1007/s11663-019-01512-4

103. Construction of a hierarchical porous surface composite electrode by dynamic hydrogen bubble template electrodeposition for ultrahigh-performance

thermally regenerative ammonia-based batteries / Y. Shi, L. Zhang, Y. Zhang, J. Li, Q. Fu, X. Zhu, Q. Liao // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – № 423. – P. 130339. DOI:10.1016/j.cej.2021.130339

104. Baibars, I. O. Boosted electrolytic hydrogen production at tailor-tuned nano-dendritic Ni-doped Co foam-like catalyst / I. O. Baibars, M. G. Abd El-Moghny, M. S. El-Deab // *Electrochimica Acta*. – 2022. – № 410. – P. 139992. DOI:10.1016/j.electacta.2022.139992

105. On the growth and mechanical properties of nanostructured cobalt foams by dynamic hydrogen bubble template electrodeposition / P. Arévalo-Cid, A. Adán-Más, T. M. Silva, J. A. Rodrigues, E. Maçôas, M. F. Vaz, M. F. Montemor // *Materials Characterization*. – 2020. – № 169. – P. 110598. DOI:10.1016/j.matchar.2020.110598

106. Vainoris, M. Modified Electrodeposited Cobalt Foam Coatings as Sensors for Detection of Free Chlorine in Water / M. Vainoris, N. Tsyntaru, H. Cesiulis // *Coatings*. – 2019. – № 9. – P. 306. DOI:10.3390/coatings9050306

107. Cherevko, S. Electrodeposition of three-dimensional porous silver foams / S. Cherevko, X. Xing, Ch.-H. Chung // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – № 12. – P. 467-470. DOI:10.1016/j.elecom.2010.01.021

108. Tuning the pore structure of porous tin foam electrodes for enhanced electrochemical reduction of carbon dioxide to formate / D. Li, J. Wu, T. Liu, J. Liu, Zh. Yan, L. Zhen, Y. Feng // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – № 375. – P. 122024. DOI:10.1016/j.cej.2019.122024

109. Dynamic gas bubble template electrodeposition mechanisms and amperometric glucose sensing performance of three kinds of threedimensional honeycomb-like porous nano-golds / F. Hea, Zh. Qiao, X. Qin, L. Chao, Y. Tan, Q. Xie, Sh. Yao // *Sensors & Actuators: B. Chemical*. – 2019. – № 296. – P. 126679. DOI:10.1016/j.snb.2019.126679

110. Mirzaee, M. Nanostructured Ni-Cu foam electrodeposited on a copper substrate applied as supercapacitor electrode / M. Mirzaee, Ch. Dehghanian // *Acta Metallurgica Slovaca*. – 2018. – Vol. 24, № 4. – P. 325-336. DOI:10.12776/ams.v24i4.1138

111. Electrodeposition and characterization of nickel–copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors / S. Eugénio, T. M. Silva, M. J. Carmezim, R. G. Duarte, M. F. Montemor // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2014. – № 44. – P. 455-465. DOI:10.1007/s10800-013-0646-y

112. 3D Metallic Foams as Catalysts for Hydrolysis and Electrooxidation of Sodium Borohydride / W. Gouveia, M.K. Bello, A. Balčiūnaitė, S. Eugénio, D.M.F. Santos // *ECS Transactions*. – 2018. – Vol. 86, № 13. – P. 603-612. DOI: 10.1149/08613.0603ecst

113. Hydrogen evolution assisted electrodeposition of porous Cu-Ni alloy electrodes and their use for nitrate reduction in alkali / L. Mattarozzi, S. Cattarin, N. Comisso, A. Gambirasi, P. Guerriero, M. Musiani, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato // *Electrochimica Acta*. – 2014. – № 140. – P. 337-344. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.048

114. Three-Dimensional Nanostructured Ni–Cu Foams for Borohydride Oxidation / D. M. F. Santos, S. Eugénio, D. S. P. Cardoso, B. Šljukić, M. F. Montemor // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 89, № 13. – P. 2449-2454. DOI: 10.1134/S0036024415130336

115. Electrochemical behavior of Ni–Cu foams fabricated by dynamic hydrogen bubble template electrodeposition used for energy applications / Y. Reda, R. Abdel-Karim, K.M. Zohdy, S. El-Raghy Ain Shams // *Engineering Journal*. – 2022. – № 13. – P. 101532. DOI:10.1016/j.asej.2021.06.018

116. Electrodeposition and morphology of Ni, Co and Ni–Co alloy powders Part II. Ammonium chloride supporting electrolyte / V. D. Jović, B. M. Jović, V. Maksimović, M.G. Pavlović // *Electrochimica Acta*. – 2007. – № 52. – P. 4254-4263. DOI:10.1016/j.electacta.2006.12.003

117. Study of the Dendritic Growth of Ni–Co Alloys Electrodeposited on Cu Substrates / L. D. Rafailović, D. M. Minić, H. P. Karnthaler, J. Wosik, T. Trišović, G. E. Nauer // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2010. – Vol. 157, № 5. – P. D295-D301. DOI: 10.1149/1.3336957

118. Nanostructured 3D metallic foams for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroreduction / S. Eugenio, D.S.P. Cardoso, D.M.F. Santos, B. Šljukić, M.F. Montemor // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – № 41. – P. 14370-14376. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.01.142
119. Biomedical potential of 3D Zn and ZnCu foams produced by dynamic hydrogen bubble template / I.D. Nogueira, E.M. Maçoas, M.F. Montemor, M.M. Alves // *Applied Surface Science*. – 2022. – № 580. – P. 152207. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.152207
120. Enhanced oxygen evolution and reduction reactions of porous ternary NiCoFe foam electrodes prepared by dynamic hydrogen template deposition / L. D. Rafailović, Ch. Gammer, Ch. Rentenberger, T. Trisović, Ch. Kleber, H. P. Karnthaler // *Nano Energy*. – 2013. – № 2. – P. 523-529. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.12.004
121. Njau, K. N. Electrochemical reduction of nickel ions from dilute solutions / K. N. Njau, L. J. J. Janssen // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1995. – № 25. – P. 982-986. DOI: 10.1007/BF00241595
122. Electrochemical approach towards the controllable synthesis of nickel nanocones based on the screw dislocation / R. Zou Y. Zhou J. Wang, Y. Li, L. Gu, Y. Wang // *Applied Nanoscience*. – 2020. – № 10. – P. 1625-1638. DOI:10.1007/s13204-019-01233-9
123. Effect of ammonium chloride on microstructure, super-hydrophobicity and corrosion resistance of nickel coatings / M. Hashemzadeh, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, S. Khorsand // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – № 283. – P. 318-328. DOI:10.1016/j.surfcoat.2015.11.008
124. Insights into electrodeposition process of nickel from ammonium chloride media with speciation analysis and in situ synchrotron radiation X-ray imaging / Y. Song, J. Tang, J. Hu, Sh. Liu, Y. Fu, X. Ji // *Electrochimica Acta*. – 2016. – № 210. – P. 812-820. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.06.033
125. Xing, X. Porous Pd films as effective ethanol oxidation electrocatalysts in alkaline medium / X. Xing, S. Cherevko, Ch.-H. Chung // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – № 126. – P. 36-40. DOI:10.1016/j.matchemphys.2010.12.027

126. Cherevko, S. Pulse-reverse electrodeposition for mesoporous metal films: combination of hydrogen evolution assisted deposition and electrochemical dealloying / S. Cherevko, N. Kulyk, Ch.-H. Chung // *Nanoscale*. – 2012. – № 4. – P. 568-575. DOI: 10.1039/c1nr11503k

127. Diggle, J. W. The Mechanism of the Dendritic Electrocrystallization of Zinc / J. W. Diggle, A. R. Despic, J. O'M. Bockris // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1969. – № 116. – P. 1503. DOI:10.1149/1.2411588

128. Применение импульсного тока для получения механически прочных гальванических покрытий с развитой поверхностью / С. С. Кругликов, Н. Е. Некрасова, В. Э. Касаткин, С. И. Корнилова // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2016. – № 4. – P. 30-38. DOI: 10.47188/0869-5326\_2016\_24\_4\_30

129. Никитин, В. С. Влияние параметров режима импульсного потенциала на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства / В. С. Никитин, Т. Н. Останина, В. М. Рудой // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54, № 9. – С. 767-773. DOI: 10.1134/S0424857018090074

130. Effect of parameters of pulse electrolysis on concentration changes in the loose zinc deposit and deposit properties / T. N. Ostanina, V. M. Rudoi, V. S. Nikitin, A. B. Darintseva, N. I. Ostanin // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – Vol. 66, № 8. – P. 1433-1438. DOI: 10.1007/s11172-017-1904-7

131. Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis / T. N. Ostanina, V. M. Rudoi, V. S. Nikitin, A. B. Darintseva, S. L. Demakov // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 784. – P. 13-24. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.063

132. Ялымова, Т. Ю. Электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме в присутствии ПАВ / Т. Ю. Ялымова, Н. Д. Соловьева // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2020. – Т. 28, № 1. – С. 28-33. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_1\_28

133. Влияние параметров реверсивного режима электролиза на состав и свойства сплава цинк-никель-кобальт / Е. В. Ченцова, Н. Д. Соловьева, С. Ю.

Почкина, Д. В. Терин // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 3. – С. 365-371. DOI: 10.31857/S0044461820030081

134. Комбинированный способ извлечения меди из отработанного нитратного раствора травления с применением импульсного электролиза / М. П. Ларионова, Н. Д. Соловьева, Е. А. Савельева, Л. Н. Ольшанская // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2019. – Т. 27, № 4. – С. 50-56. DOI: 10.47188/0869-5326\_2019\_27\_4\_50

135. Гамбург, Ю. Д. Теория и практика электроосаждения металлов / Ю. Д. Гамбург, Дж. Зангари: пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория занятий, 2016. – 438 с.

136. Influence of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes / N. D. Nikolić, G. Branković, V. M. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2009. – № 635. – P. 111-119. DOI:10.1016/j.jelechem.2009.08.005

137. Nikolić, N. D. Optimization of electrolytic process of formation of open and porous copper electrodes by the pulsating current (PC) regime / N. D. Nikolić, G. Branković, K. I. Popov // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – № 125. – P. 587-594. DOI:10.1016/j.matchemphys.2010.10.013

138. Nikolić, N. D. Effect of parameters of square-wave pulsating current on copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range / N. D. Nikolić, G. Branković // Electrochemistry Communications. – 2010. – № 12. – P. 740-744. DOI:10.1016/j.elecom.2010.03.021

139. Герасимова, Л. П. Практическая металлография / Л. П. Герасимова, Ю.П. Гук. – Москва.:Б.и., 2017. – 244 с.

140. Стойнов, З. Б. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. С. Савова-Стойнова. – Москва: Наука, 1991. – 336 с.

141. Łukaszewski, M. Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes – an Overview / M. Łukaszewski, M. Soszko, A. Czerwiński // International Journal of Electrochemical Science. – 2016. – № 11. – P. 4442-4469. DOI: 10.20964/2016.06.71

142. Ахназарова, С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – Москва: Высшая школа, 1985. – 327 с.
143. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions / T. N. Ostanina, V. M. Rudoj, A. V. Patrushev, A. B. Darintseva, A. S. Farlenkov // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 750. – P. 9-18. DOI:10.1016/j.jelechem.2015.04.031.
144. 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. Rudoj, 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
145. Statistical methods in experimental physics / W. T. Eadie, D. Dryard, F. E. James, M. Roos, B. Sadoulet. – Geneva: CERN, 1971.
146. Features of hydrogen evolution during electrodeposition of loose deposits of copper, nickel and zinc / V. S. Nikitin, T. N. Ostanina, V. M. Rudoj, T. S. Kuloshvili, A. B. Darintseva // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – Vol. 870. – P. 114230. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114230
147. S.S. Djokič (Ed.), Electrochemical Production of Metal Powders (Modern Aspects of Electrochemistry vol. 54), Springer Science+Business Media, New York, 2012. DOI:10.1007/978-1-4614-2380-5
148. 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.
149. 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

150. 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. Rudoï, E. A. Mazurina // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48, № 59. – P. 22389-22400. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.209.

151. 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 // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2020. – Т. 28, № 2. – С. 39-48. DOI: 10.47188/0869-5326\_2020\_28\_2\_39

152. Лиу, С. Отклик шероховатых поверхностей на переменном токе / С. Лиу, Т. Каплан, П. Грэй // *Фракталы в физике. Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, 9–12 июля, 1985): пер. с англ.* – Москва: Мир, 1988. – С. 543-552.

153. One-pot electrodeposition synthesis of NiFe-phosphate/phosphide hybrid nanosheet arrays for efficient water splitting / W. Li, M. Chen, Y. Lu, P. Qi, G. Liu, Y. Zhao, H. Wu, Y. Tang // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 598. – P. 153717. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.153717

154. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа: Полярография, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод вращающегося диска / З. Галюс; пер. д-ра хим. наук Б. Я. Каплана с польского изд., испр. и доп. автором – Москва: Мир, 1974. – 552 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

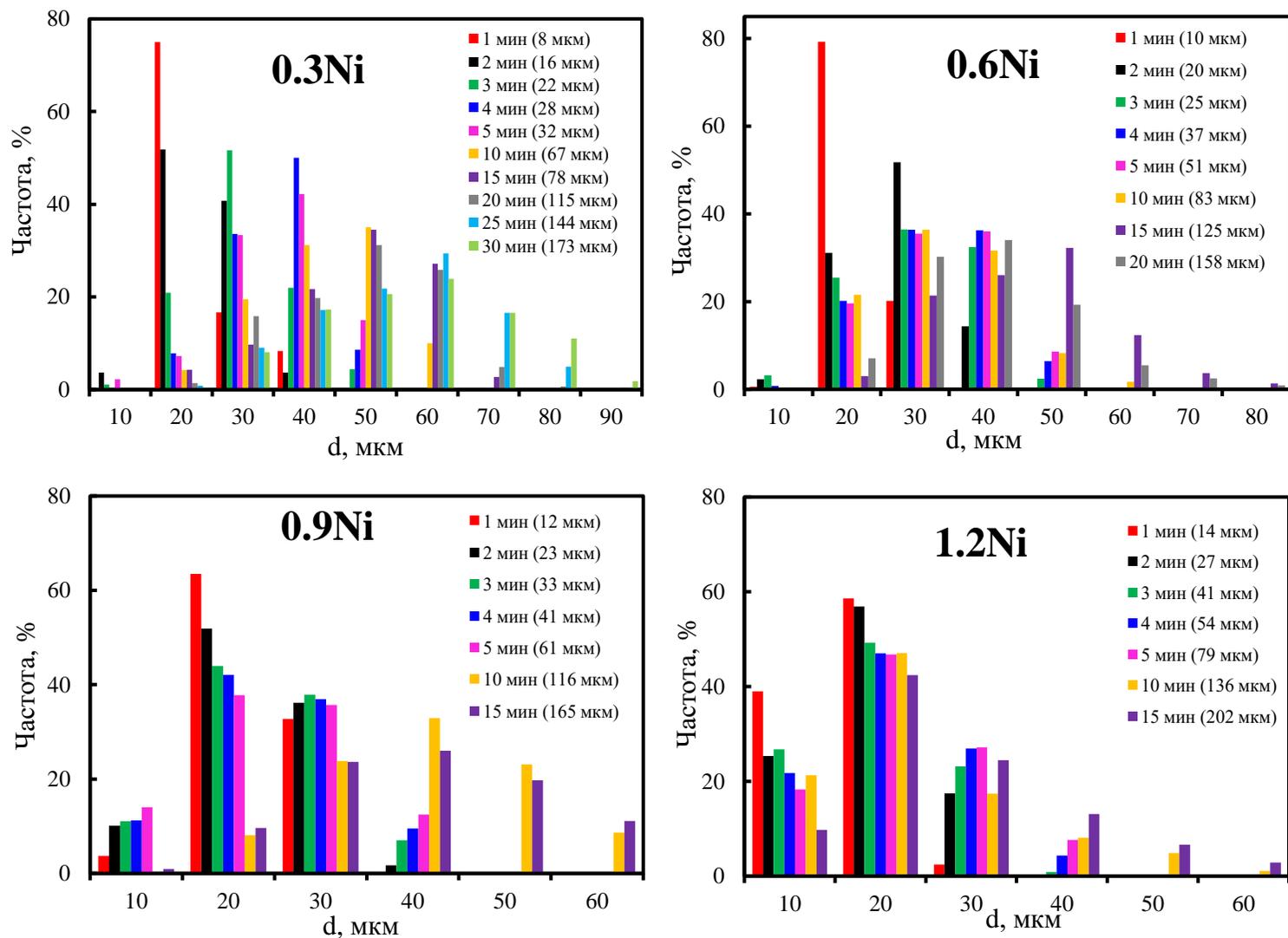


Рисунок П1 – Распределение макропор по размерам для пен, полученных при плотностях тока 0,3, 0,6, 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

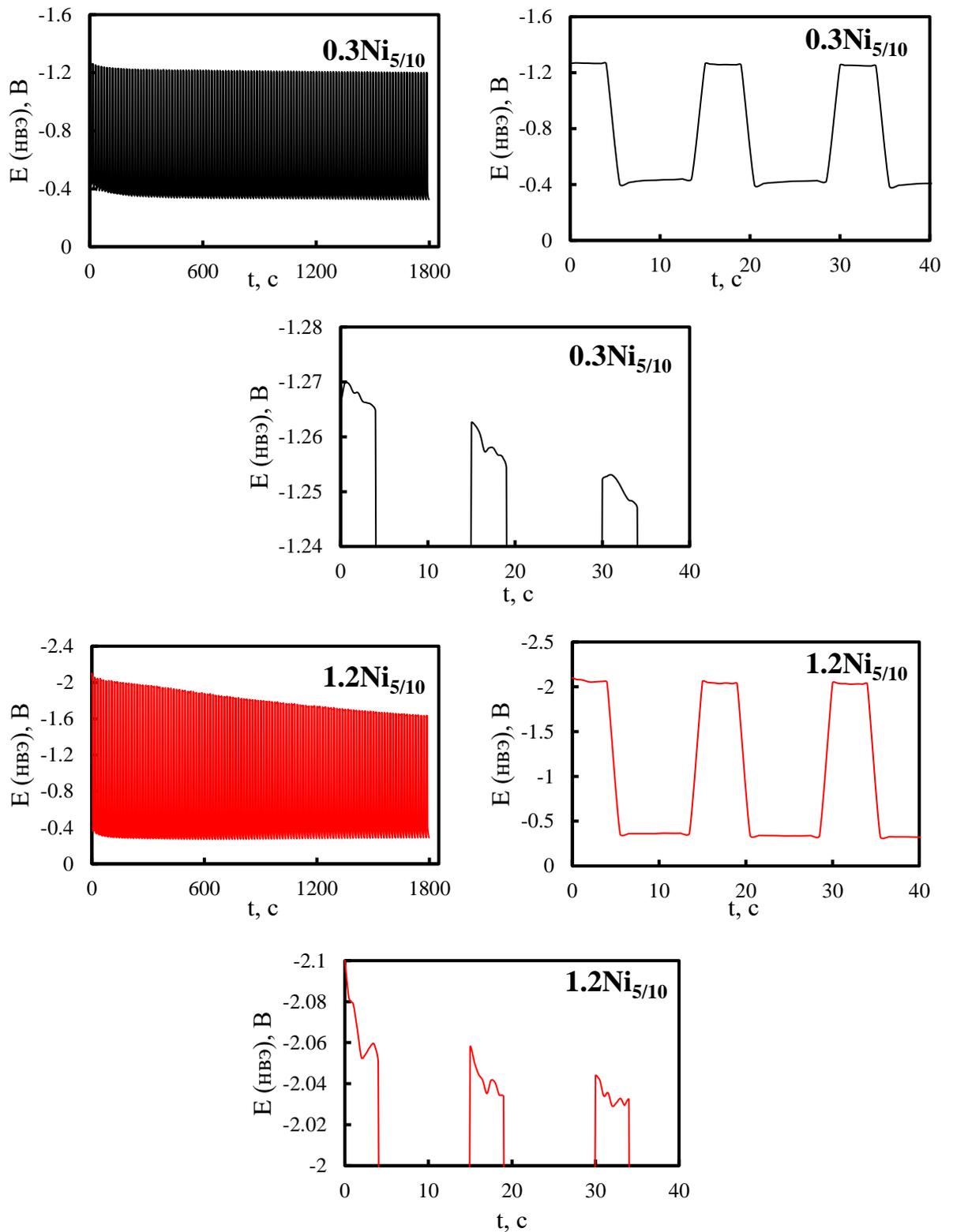


Рисунок П2 – Кривые изменения потенциала в процессе электроосаждения пен в импульсных режимах,  $t_{\text{и}}/t_{\text{п}}$ : 5 с/ 10 с. Амплитуда импульса тока, А/см<sup>2</sup>: а, б, в, – 0,3 и г, д, е – 1,2.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

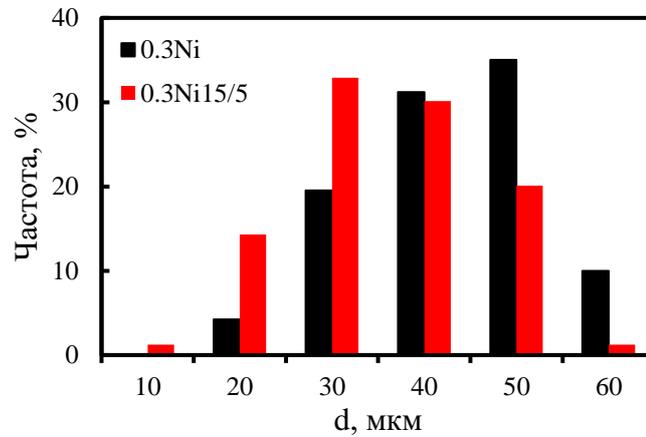


Рисунок ПЗ – Распределение макропор по размерам для пен, полученных при плотности тока  $0,3 \text{ А/см}^2$  в импульсном режиме,  $t_{\text{и}} = 15$ ,  $t_{\text{п}} = 5$  ( $0.3\text{Ni}_{15/5}$ ) и гальваностатическом режиме ( $0.3\text{Ni}$ );  $Q = 180 \text{ Кл}$

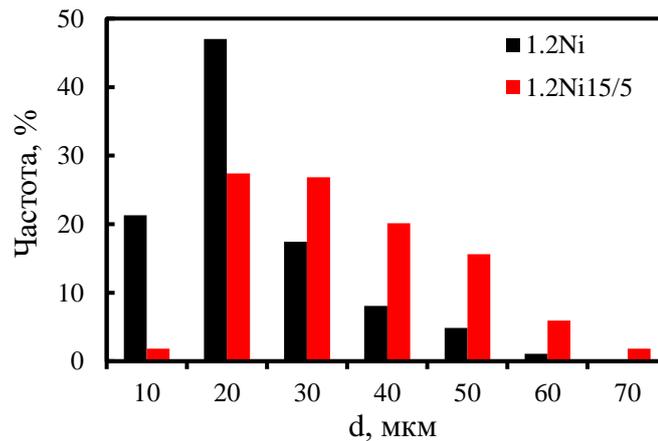


Рисунок П4 – Распределение макропор по размерам для пен, полученных при плотности тока  $1,2 \text{ А/см}^2$  в импульсном режиме,  $t_{\text{и}} = 15$ ,  $t_{\text{п}} = 5$  ( $1.2\text{Ni}_{15/5}$ ) и гальваностатическом режиме ( $1.2\text{Ni}$ );  $Q = 720 \text{ Кл}$