

УДК 66.087.7

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-57-67

Влияние структуры и морфологии пористых осадков на основе никеля на их электрокаталитические свойства при получении водорода

© 2021 г. Т.С. Трофимова, А.Б. Даринцева, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, И.Е. Ильина

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 15.07.21 г., доработана 23.08.21 г., подписана в печать 25.08.21 г.

Аннотация: Пористые осадки никеля и никель-кобальтового сплава получены методом электроосаждения на динамическую матрицу из пузырьков водорода. Осаждение проводили из хлоридных электролитов в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,3 А/см². Пористость полученных осадков обусловлена наличием макро- и микропор. Установлено, что осадки никеля и никель-кобальтового сплава характеризуются различной структурой пористого слоя. В случае никеля образуется характерная структура пен, тогда как морфология осадка Ni-Co-сплава ближе к рыхлым металлам. Рассчитанная на основе экспериментальных данных общая пористость полученных структур уменьшалась по толщине осадка: для никелевых пен – от 0,4 до 0,1, для Ni-Co-осадка – от 0,9 до 0,8. Показано, что для аппроксимации зависимостей количества макропор и доли поверхности, занятой ими, от толщины осадка может быть использовано логнормальное распределение. Сходимость экспериментальных результатов со значениями, рассчитанными по аппроксимирующим уравнениям, свидетельствует о стохастической природе процесса формирования системы макропор. Исследованы каталитические свойства полученных пористых осадков по отношению к реакции выделения водорода в щелочи. Установлено, что снижение потенциала выделения водорода по сравнению с гладким электродом для пен никеля достигает 370 мВ, а для пористых осадков Ni-Co-сплава – 440 мВ. Однако высокая пористость сплава Ni-Co являлась причиной плохой адгезии осадка к подложке, поэтому пористый Ni-Co-осадок нельзя использовать без дальнейшего упрочнения. Проанализированы зависимости величины деполаризации при выделении водорода от среднего диаметра пор, их количества и доли макропор. Оптимальные характеристики пен, позволяющие снизить потенциал выделения водорода в щелочи: диаметры пор – от 30 до 50 мкм при их количестве от 50 до 100 шт./мм².

Ключевые слова: никель, кобальт, сплав, электроосаждение, темплатное осаждение, пористые электроды, реакция выделения водорода, электрокатализатор, дендриты.

Трофимова Т.С. – мл. науч. сотр. научной лаборатории электрохимических устройств и материалов Химико-технологического института (ХТИ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: t.s.kuloshvili@urfu.ru.

Даринцева А.Б. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) ХТИ УрФУ. E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru.

Останина Т.Н. – докт. хим. наук, проф. кафедры ТЭХП ХТИ УрФУ. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Рудой В.М. – докт. хим. наук, проф. кафедры ТЭХП ХТИ УрФУ. E-mail: v.m.rudo@urfu.ru.

Ильина И.Е. – магистрант кафедры ТЭХП ХТИ УрФУ. E-mail: 19iriska97@mail.ru.

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

Effect of the structure and morphology of Ni-based porous deposits on their electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction

T.S. Trofimova, A.B. Darintseva, T.N. Ostanina, V.M. Rudo, I.E. Il'ina

Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 15.07.2021, revised 23.08.2021, accepted for publication 25.08.2021

Abstract: Porous nickel and nickel-cobalt alloy deposits were obtained by electrodeposition on a dynamic hydrogen bubble template. Deposition was carried out from chloride electrolytes in a galvanostatic mode at a current density of 0.3 A/cm². The porosity

of the obtained deposits is associated with the macro- and micropores. It was found that the nickel and nickel-cobalt alloy deposits feature by different porous layer structures. In case of nickel, a typical foam structure is formed, while the Ni-Co alloy deposit morphology is more like loose (powder) metals. The total porosity of the obtained structures calculated based on experimental data decreased with the deposit thickness: from 0.4 to 0.1 for nickel foams, and from 0.9 to 0.8 for the Ni-Co deposit. It was shown that the dependences of the macropore number and the fraction of the surface occupied by them can be approximated by lognormal distribution. The agreement between the experimental values and values calculated by approximating equations indicates the stochastic nature of the macropore system formation. The catalytic properties of the obtained porous deposits toward the hydrogen evolution reaction in alkali were investigated. It was found that the decrease in the hydrogen evolution potential in comparison with a smooth electrode reaches 370 mV for nickel foams, and 440 mV for porous Ni-Co alloy deposits. However, the high porosity of the Ni-Co alloy caused poor adhesion of the deposit to the substrate; therefore, the porous Ni-Co deposit cannot be used without further strengthening. The dependences of the depolarization value during hydrogen evolution on the average diameter of pores, their number, and the macropore fraction were analyzed. Optimal properties of foams that reduce the potential of hydrogen evolution in alkali are as follows: pore diameters from 30 to 50 μm and their quantity from 50 to 100 pcs/ mm^2 .

Keywords: nickel, cobalt, alloy, electrodeposition, templated deposition, porous electrodes, HER, electrocatalyst, dendrites.

Trofimova T.S. – research assistant of scientific laboratory of electrochemical devices and materials, Institute of Chemical Engineering of the Ural Federal University (ICE UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: t.s.kuloshvili@urfu.ru.

Darintseva A.B. – Cand. Sci. (Chem.), assistant prof. of the Technology of Electrochemical Manufactures Department (TEM), ICE UrFU. E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru.

Ostanina T.N. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, ICE UrFU. E-mail: t.n.ostanina@urfu.ru.

Rudoi V.M. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, ICE UrFU. E-mail: vlmx@rambler.ru.

Il'ina I.E. – master's degree student of the Department of TEM, ICE UrFU. E-mail: 19iriska97@mail.ru.

For citation: Trofimova T.S., Darintseva A.B., Ostanina T.N., Rudoi V.M., Il'ina I.E. Effect of the structure and morphology of Ni-based porous deposits on their electrocatalytic activity towards hydrogen evolution reaction. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 57–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-57-67.

Введение

Пористые материалы широко применяются во многих технологических процессах благодаря наличию развитой поверхности при небольших геометрических размерах. Использование электродов с высокоразвитой поверхностью в электрохимических устройствах позволяет существенно повысить энергетические параметры химических источников тока и эффективность процесса получения чистого водорода за счет снижения перенапряжения электродных процессов. Основными характеристиками пористых материалов являются пористость, тип пор, а также их размеры и количество [1].

Среди разнообразных методов получения пористых металлов особый интерес представляет электрохимическое темплатное осаждение [2, 3]. В основе данного метода лежит процесс осаждения металла в порах специальной заготовки — матрицы — с последующим ее удалением. В этом случае матрица будет определять морфологию и особенности структуры пористого материала. Например, осаждение металла в поры анодированного алюминия или поликарбонатных матриц позволяет получать пористые структуры, состоя-

щие из упорядоченных нанопроволок с размерами пор от десятков до сотен нанометров [2, 4]. Другим типом матриц являются коллоидные кристаллы — полимеры или частицы оксида кремния (SiO_2) сферической формы [3, 5]. При их использовании получают высокопористые структуры с диаметром пор от 300 до 500 нм [5]. Недостатком подобных матриц является необходимость их удаления после процесса осаждения для получения скелетной структуры пористого металла.

Метод динамической матрицы из пузырьков водорода (ДНВТ) позволяет получать пористые металлические осадки (пены) без необходимости удаления матрицы, роль которой выполняют пузырьки водорода [6]. Данный метод основан на электроосаждении металла в условиях, когда начальная плотность тока намного превышает предельную диффузионную плотность тока и восстановление металла сопровождается интенсивным выделением водорода. Формирующиеся пузырьки газа блокируют часть поверхности катода, образуя своего рода матрицу, и металл кристаллизуется на свободных местах между пузырьками водорода. В этом случае формируются макропоры [7], размер

которых варьируется от 10 до 100 мкм и зависит от условий электролиза. Кроме того, металлические пены характеризуются наличием микропористости, обусловленной дендритной структурой осаждающегося металла [7, 8].

Основные характеристики пористых металлических пен в значительной степени определяются условиями электролиза: составом электролита [9–11], задаваемой плотностью тока [11, 12], временем осаждения [10, 13].

Для осаждения пен чаще всего используют сульфатные или хлоридные электролиты, причем тип анионов оказывает большее влияние на форму растущих дендритов металла, т.е. на микропористость. Так, в сульфатном растворе в работе [12] получали осадки кобальта, состоящие из более крупных дендритов, в то время как осаждение из хлоридного раствора обеспечивало более тонкую структуру частиц кристаллизующегося рыхлого металла.

Количество и размер пор определяются процессом выделения пузырьков водорода на поверхности катода. Важную роль при этом играет диаметр пузырьков в момент их отрыва с поверхности, так как он определяет размер пор [6]. Повышение концентрации катионов водорода [9] или плотности тока [10] способствует увеличению скорости выделения водорода. В этом случае интенсивность перемешивания электролита в приэлектродном слое возрастает, поэтому пузырьки меньше задерживаются на поверхности электрода и не успевают увеличиться в диаметре, что приводит к формированию более мелких пор. Другой способ уменьшения диаметра пор — добавка ПАВ, которые предотвращают слияние мелких пузырьков газа в крупные [11]. Стоит отметить, что пены обладают иерархической структурой пор, т.е. диаметр пор увеличивается в направлении от подложки к внешнему слою осадка [2].

Благодаря развитой поверхности пен истинная плотность тока и перенапряжение на таких электродах снижаются при сохранении высокой токовой нагрузки, что делает их перспективными электродными материалами для получения высококачественного водорода щелочным электролизом [14]. При этом эффективность пористых электродов определяется также процессами доставки электролита в глубину пор и отвода продуктов электрохимической реакции из них [9].

Структура пористого слоя и, соответственно, пористость пен будут влиять на их каталитическую активность [15]. Использование в качестве элект-

родов при получении водорода металлических пен, представляющих собой структуры с большим количеством макропор малого диаметра, будет способствовать увеличению поверхности, доступной для электрохимического процесса. Однако снижение диаметра пор приведет к блокированию их пузырьками газа вследствие затруднения отвода последних из глубины осадка и, как следствие, к уменьшению активной поверхности электрода. Оптимальная структура каталитически активных пен будет определяться как величиной их поверхности, так и интенсивностью отвода продуктов реакции в объем раствора.

Целью данной работы являлось исследование влияния структуры и морфологии пен (пористых осадков) на основе никеля на их каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода.

Методика исследования

Для исследования были выбраны никелевые и никель-кобальтовые пены, поскольку Co и Ni обладают каталитическими свойствами по отношению к реакции восстановления водорода [14, 16]. Никелевые осадки получали из раствора, содержащего 2 моль/л NH_4Cl + 0,2 моль/л NiCl_2 , pH = 3,2 [17]. Для получения сплава никель-кобальт использовали раствор 0,2 моль/л NiCl_2 + 0,2 моль/л CoCl_2 + 2 моль/л NH_4Cl , pH = 4. Электролиз проводили при температуре 25 °С в гальваностатическом режиме при начальной плотности тока 0,3 А/см². Задаваемая плотность тока превышала предельную диффузионную плотность тока в 12 раз, поэтому осаждение металла проходило в диффузионном режиме. В этом случае процентное содержание Ni и Co в осадке будет соответствовать процентному содержанию ионов этих металлов в растворе [18]. В данной работе получался сплав с примерным содержанием кобальта и никеля 1 : 1, что было подтверждено данными EDS-анализа.

Никелевые пены осаждали на пластинки из медной фольги и медной фольги со слоем гальванического никеля (9 мкм). Никелевое покрытие наносили из электролита Уоттса, содержащего 280 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 г/л NaCl, 35 г/л H_3BO_3 при плотности тока 0,015 А/см². Площадь рабочей поверхности пластинок была 0,54 см². Для Ni—Co-осадков в качестве рабочего электрода использовали медный электрод штырькового типа (диаметр 2 мм, высота 9,5 мм) с рабочей поверхнос-

тью $0,75 \text{ см}^2$. Время осаждения составляло 10 с, 1, 2, 3, 4, 5 мин и с 5-минутным интервалом от 5 до 30 мин для никелевых пен и от 5 до 40 мин для сплава. В каждой точке по времени получали по 3 образца. После электролиза полученные осадки тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Затем определяли массу осажденного металла.

Анализ морфологии поверхности проводили при помощи оптического микроскопа «Olympus BX51» (Olympus, Япония) и сканирующего электронного микроскопа «Tescan VEGA 4» (TESCAN, Чехия). Количество и размер макропор определяли в трех и более точках каждого образца, затем рассчитывали средние значения по всем измерениям. Толщину (h) полученных пен оценивали по фотоизображениям шлифа поперечного сечения электрода с осадком в нескольких точках и рассчитывали среднее значение при каждом времени.

По массе выделившегося металла (m_{dep}) и его объему (V_{dep}) определяли плотность (ρ_{dep}) и пористость (β_{dep}) пен: $\rho_{\text{dep}} = m_{\text{dep}}/V_{\text{dep}}$ и $\beta_{\text{dep}} = 1 - \rho_{\text{dep}}/\rho_{\text{Me}}$.

Для оценки электрокаталитических свойств

получали катодные поляризационные кривые на никелевой фольге и на пористых осадках в растворе 1 моль/л NaOH. Противоеlectродом служил графитовый стержень, электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод. Истинная площадь поверхности рабочего электрода неизвестна, так как он представляет собой пористую структуру, поэтому плотность тока рассчитывали относительно геометрической площади электрода. Все потенциалы были пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода. Кривые снимали не менее трех раз до получения воспроизводимых результатов.

Задание тока при получении осадков и поляризационные исследования проводили с помощью электрохимической станции «Autolab PGSTAT 302N» (Metrohm Autolab AG, Нидерланды).

Результаты и их обсуждение

Полученные никелевые и никель-кобальтовые осадки имеют структуру, характерную для пен, синтезированных методом DHBT [19]. Такие осадки характеризуются наличием макропор (рис. 1),

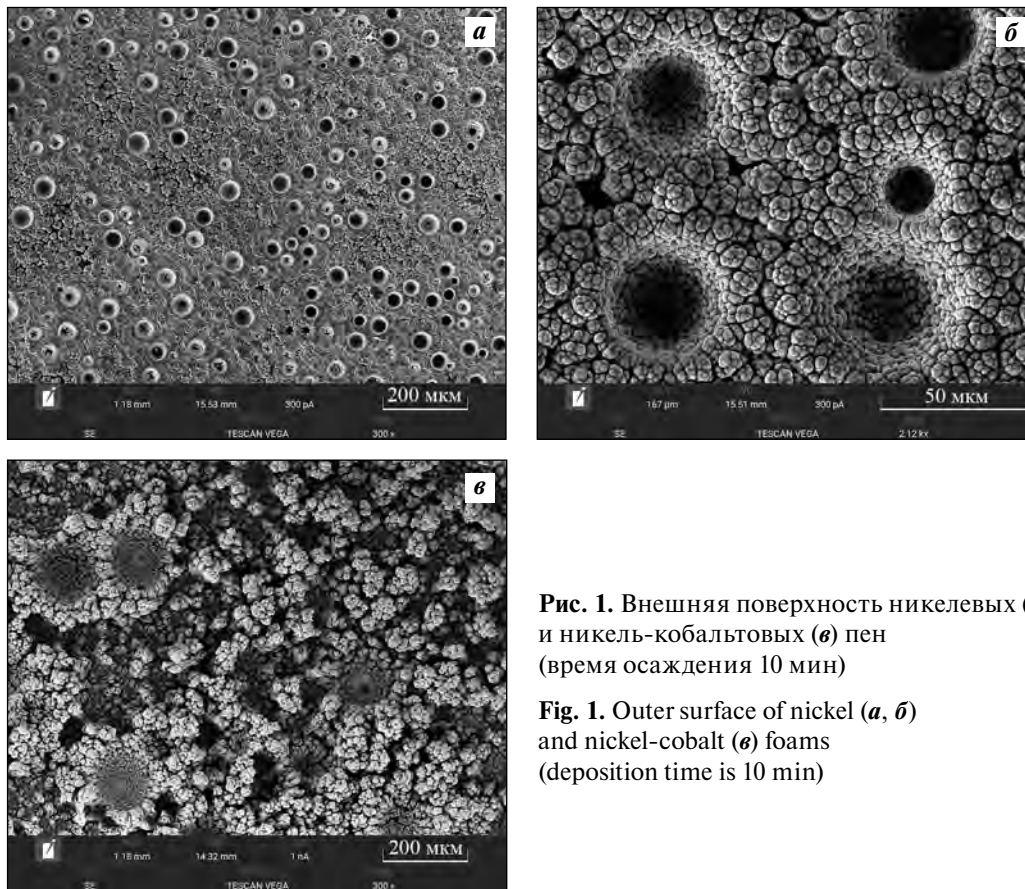


Рис. 1. Внешняя поверхность никелевых (а, б) и никель-кобальтовых (в) пен (время осаждения 10 мин)

Fig. 1. Outer surface of nickel (а, б) and nickel-cobalt (в) foams (deposition time is 10 min)

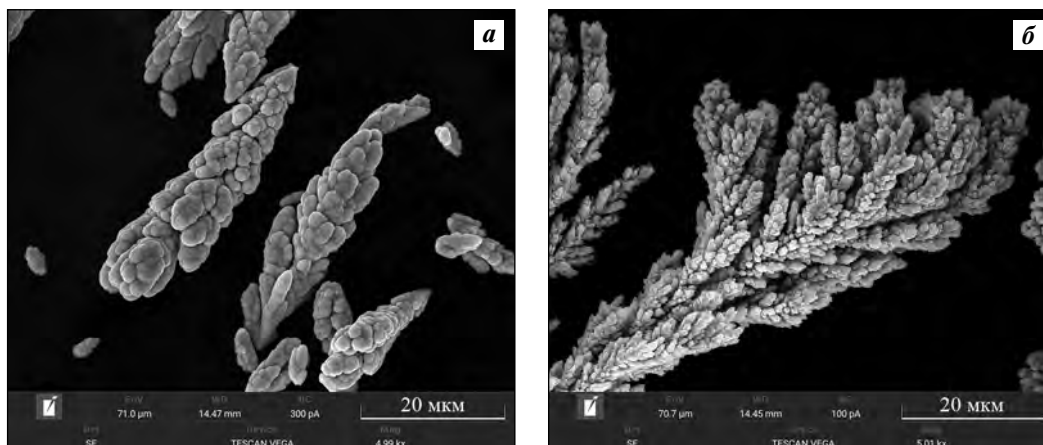


Рис. 2. Микрофотографии частиц никелевых (а) и никель-кобальтовых (б) осадков, полученных на медной подложке за 10 мин

Fig. 2. Micrographs of particles of nickel (a) and nickel-cobalt (b) deposits obtained on a copper substrate for 10 min

которые образуются в результате осаждения металла вокруг пузырьков выделяющегося водорода. Поскольку электролиз проводится в интенсивном режиме, металл кристаллизуется в форме дендритов, которые формируют стенки пор. Сочетание макропор и пространства между дендритами (микропор) обеспечивает высокую пористость получаемых пен.

При этом видно, что осадки никеля и сплава никеля с кобальтом отличаются по структуре, несмотря на близкие условия получения. На поверхности никелевых пен (рис. 1, а и б) имеется четко выраженная система макропор, между которыми формируется равномерный осадок, состоящий из плотно расположенных дендритов. Осадок никель-кобальтового сплава (рис. 1, в), полученный на стержневом электроде, по морфологии ближе к рыхлому (порошкообразному) осадку: видны отдельные крупные поры большого размера, а основную часть поверхности занимают разветвленные дендритные образования разной высоты.

При большом увеличении (рис. 2) видно, что в отличие от никелевых пен, для которых характерна кристаллизация дендритов с близко расположенными и сросшимися ветвями (рис. 2, а), дендритные частицы сплава представляют собой структуру с множеством тонких ветвей разного порядка (рис. 2, б).

Наблюдения за процессом роста осадка (рис. 3) показали, что скорость осаждения сплава Ni—Co была выше, чем никеля. Как видно на рис. 2, радиус вершин ветвей дендритов сплава примерно в 4 раза меньше, чем у дендритов никеля. Извест-

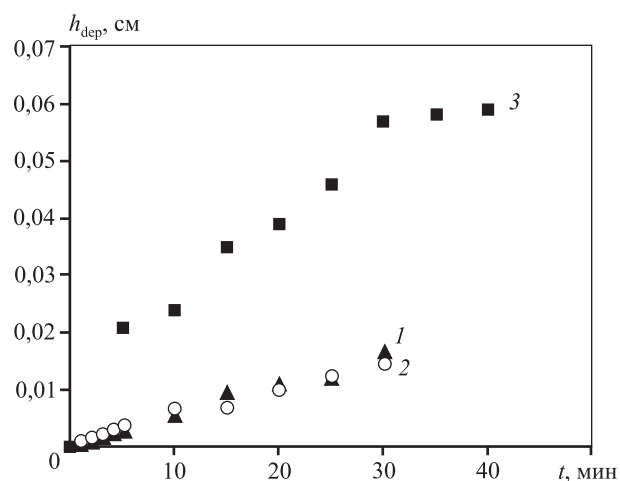


Рис. 3. Изменение толщины пористых осадков никеля (1, 2) и сплава Ni—Co (3) в процессе электроосаждения
Вид подложки: 1 – никель, 2 и 3 – медь

Fig. 3. Change in the thickness of nickel (1, 2) and Ni—Co alloy (3) porous deposits during electrodeposition
Substrate type: 1 – nickel, 2 and 3 – copper

но [20], что скорость роста осадков в условиях высоких диффузионных ограничений определяется предельной плотностью тока сферической диффузии, которая зависит от радиуса вершин дендритов (r_{tip}):

$$\frac{dh_{dep}}{dt} = \frac{A_{Me}DC}{\rho_{Me}r_{tip}}, \quad (1)$$

где h_{dep} — толщина осадка, м; t — время осаждения, с; A_{Me} — молярная масса металла, кг/моль;

D — коэффициент диффузии ионов металла, $\text{м}^2/\text{с}$;
 C — концентрация ионов металла, $\text{моль}/\text{м}^3$; ρ_{Me} —
 плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Как было показано ранее [20], общая пористость никелевых пен в процессе роста осадка снижается вследствие уменьшения доли микропор. Для никель-кобальтовых осадков также характерно снижение пористости. Однако величина общей пористости для никелевых пен изменяется в диапазоне от 0,4 до 0,1, тогда как пористость сплава — от 0,9 до 0,8. Отличия в морфологии и высокая пористость осадков сплава Ni—Co привели к плохой адгезии к основе и частичному осыпанию дендритных частиц.

Для изучения влияния материала подложки на структуру никелевых пен были исследованы начальные стадии процесса роста осадков никеля (рис. 4).

Через 10 с на медной подложке видны отдельные частицы размером не более 1 $\mu\text{м}$ (рис. 4, а). На никелевой подложке (рис. 4, б) размер дендритных частиц больше и они плотнее расположены. В первые 5 мин осаждения доля крупных пор у осадка на медной подложке была выше, чем на никелевой. Наблюдаемые отличия могут быть связаны с морфологией осадка на начальных стадиях электролиза, а также с величиной смачиваемости и перенапряжения водорода на материале подложки [6]. Через 10 мин электролиза различий в структуре пен не наблюдали, так как выделение водорода происходило на поверхности пористого осадка никеля.

Обработка изображений, полученных с оптического микроскопа, позволила определить диа-

метры макропор и их количество на единице поверхности (рис. 5).

На никелевых пенах, полученных в течение 2 мин, присутствовали единичные макропоры. При дальнейшем росте осадка количество пор увеличивалось, проходя через максимум в 100—130 шт./ мм^2 при толщине пены 60—120 $\mu\text{м}$, а затем снижалось, причем материал подложки не оказывал значительного влияния на число пор (рис. 5, а). При этом средний диаметр пор возрастал по толщине никелевого осадка. Максимальный средний диаметр пор 50 $\mu\text{м}$ наблюдался на пенах толщиной около 150 $\mu\text{м}$.

В отличие от пен никеля, на поверхности осадков сплава Ni—Co количество макропор (рис. 5, б) было меньше (от 43 до 28 шт./ мм^2), а их средний диаметр был больше 100 $\mu\text{м}$, но он снижался по толщине осадка.

Для полученных осадков была рассчитана доля поверхности, занятая макропорами (θ_{macro}), в определенный момент времени [20]. Для этого на поверхности электрода с осадком выделяли несколько (K) участков с площадью (σ), на которых определяли количество и диаметр макропор. Долю внешней поверхности осадка, занятую макропорами, в любой момент времени оценивали следующим образом:

$$\theta_{\text{macro}}(t) = \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^{N_{\sigma}} n_j \pi d_j^2 / 4}{K\sigma}. \quad (2)$$

Здесь N_{σ} — количество макропор разного диаметра на участке площадью σ ; n_j — количество пор диаметром d_j на j -м участке.

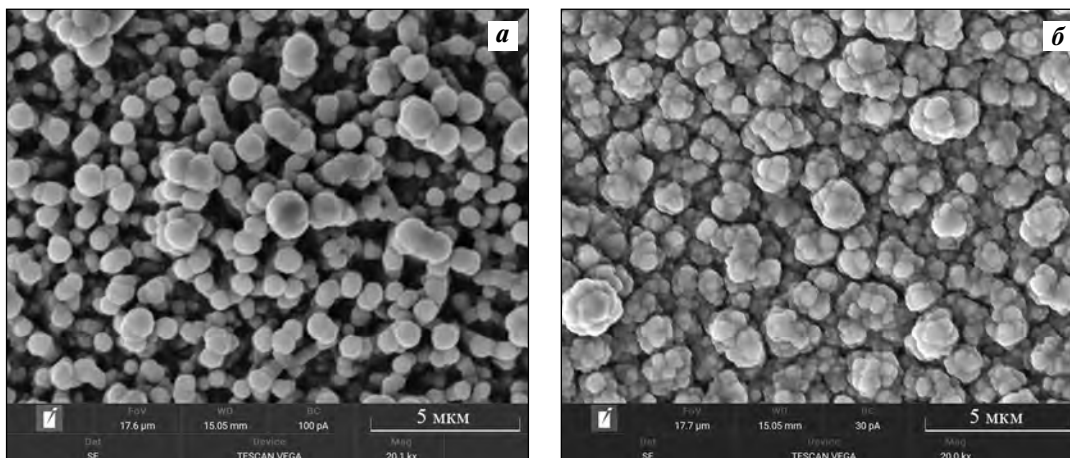


Рис. 4. Начальные стадии осаждения никелевых пен на медной (а) и никелевой (б) подложках (время осаждения 10 с)

Fig. 4. Initial stages of nickel foam deposition on copper (a) and nickel (b) substrates (deposition time is 10 s)

На никелевых пенах доля поверхности, занятая макропорами, растет до толщины осадка 100 мкм, а затем остается практически постоянной (рис. 6). При этом количество пор изменяется нелинейно, проходя через максимум (см. рис. 5, а), однако уменьшение количества пор компенсируется увеличением их диаметра. Другая зави-

симость наблюдалась для Ni—Со-осадков. В этом случае показатель θ_{macro} снижается с ростом высоты осадка, что можно объяснить уменьшением размеров пор и их количества. Поскольку на осадках Ni—Со преобладали крупные макропоры, то и величина θ_{macro} превышала значения на никелевых пенах.

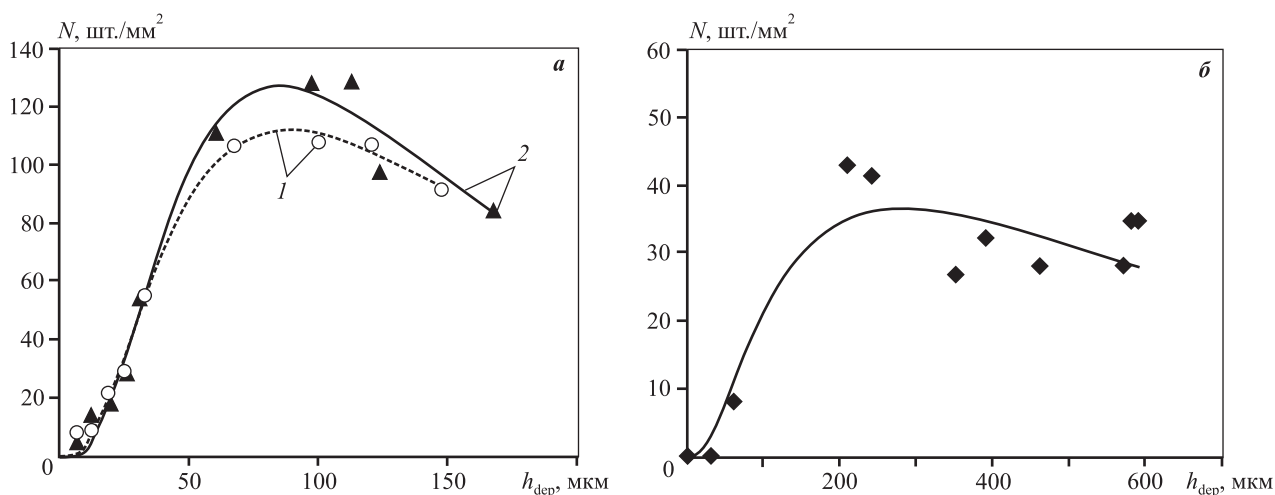


Рис. 5. Изменение количества пор по толщине никелевых пен (а), полученных на подложках Cu (1) и Ni (2), и осадка сплава (б)

Маркеры – экспериментальные значения, линии – расчет по уравнению (4)

Fig. 5. Change in the number of pores through the thickness of nickel foams (a) obtained on Cu (1) and Ni (2) substrates and alloy deposit (б)

Markers – experimental values, lines – calculation by equation (4)

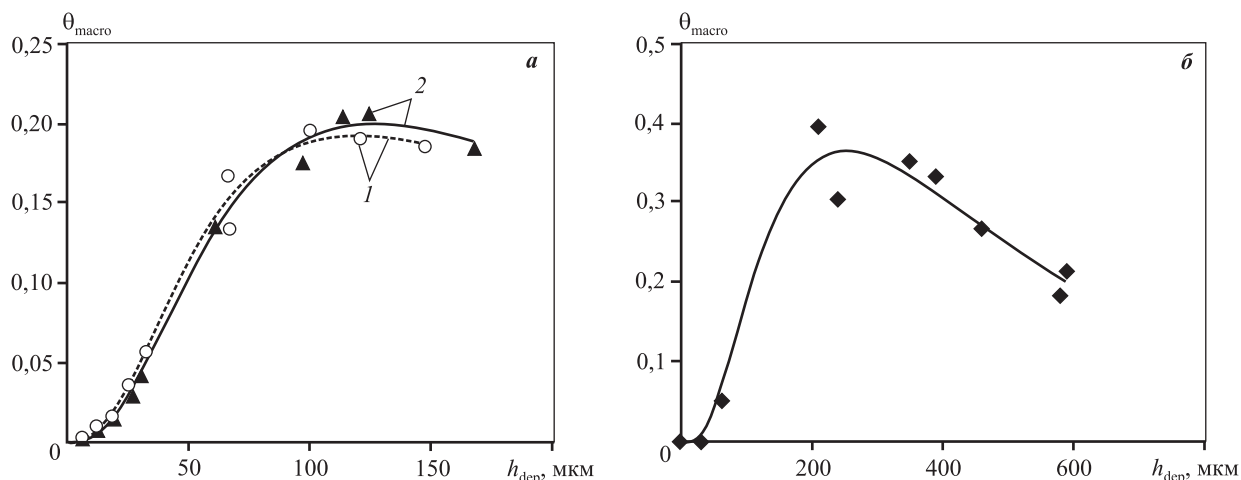


Рис. 6. Изменение доли поверхности, занятой макропорами, по толщине никелевых пен (а), полученных на подложках Cu (1) и Ni (2), и Ni—Со-пен (б)

Маркеры – экспериментальные значения, линии – расчет по уравнению (3)

Fig. 6. Change in the surface portion occupied by macropores through the thickness of nickel foams (a) obtained on Cu (1) and Ni (2) substrates and Ni—Со foams (б)

Markers – experimental values, lines – calculation by equation (3)

В работе [20] было предложено эмпирическое уравнение, позволяющее описать изменение доли макропор во времени. В действительности связь между толщиной осадка и временем, в общем случае, нелинейна [21], поэтому представляет интерес оценить изменение доли макропор по толщине осадка.

Процесс возникновения макропор (каналов эвакуации водорода) является стохастическим. Их количество и диаметр зависят от интенсивности выделения водорода и скорости образования металлического осадка.

Для количественной оценки изменения доли макропор и их количества по толщине пористого осадка использовано логнормальное распределение [22–24]. Это распределение применимо для аппроксимации процессов, протекающих в условиях действия многочисленных разнонаправленных факторов. На формирование и рост макропор оказывают влияние количество выделяющегося водорода, смачиваемость поверхности металла электролитом, рельеф стенок пор и электродной поверхности, скорость роста и ветвления осадка металла и т.п. Характерно, что логнормальное распределение используется, когда очередное состояние системы является случайным событием, зависящим от предыдущего состояния. При осаждении пен и пористых осадков структура каждого предыдущего слоя в определенной мере оказывает влияние на последующий рост осадка.

Аппроксимирующие уравнения имеют вид

$$\theta(H) = \frac{a}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_1^2} (\ln(H) - \mu_1)^2\right], \quad (3)$$

$$N(H) = \frac{b}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_2^2} (\ln(H) - \mu_2)^2\right]. \quad (4)$$

Здесь σ_2 и μ — параметры распределения, a и b — масштабные множители. Индексы 1 и 2 относятся, соответственно, к доле макропор и их числу. Ар-

гумент функций $H = h_{\text{dep}}/h_{\text{st}}$ является безразмерным, так как значение толщины осадка делят на единицу измерения $h_{\text{st}} = 1$ мкм.

Значения σ , μ , a и b находили путем минимизации суммы квадратов отклонений экспериментально измеренных значений от рассчитанных по уравнениям (3) и (4):

$$\Phi = \sum_i (\theta_{\text{macro},i} - \hat{\theta}_{\text{macro},i})^2 \rightarrow \min,$$

$$\Phi = \sum_i (N_i - \hat{N}_i)^2 \rightarrow \min,$$

где $\theta_{\text{macro},i}$ и N_i — определенные по фото значения доли поверхности, занятой макропорами, и их количество на образце, полученном за время t_i ; $\hat{\theta}_{\text{macro},i}$ и \hat{N}_i — значения, рассчитанные по уравнениям (3) и (4). Значения найденных коэффициентов представлены в таблице.

Высокие значения коэффициентов детерминации в таблице для всех зависимостей свидетельствуют о применимости логнормального распределения для описания процессов формирования системы крупных пор в осадках. Параметры распределения (σ и μ) для всех пористых осадков близки. Это указывает на сходство механизмов образования макропор. Существенное увеличение масштабных факторов a и b для пористых осадков сплава Ni—Co, по-видимому, связано с тем, что при электроосаждении формируется рыхлый осадок и нет регулярной системы макропор (см. рис. 1).

Хорошая сходимость экспериментальных значений доли макропор (рис. 6) и их количества (рис. 5) со значениями, рассчитанными по аппроксимирующим уравнениям (3) и (4), свидетельствует о стохастической природе процесса формирования системы макропор.

Для оценки каталитических свойств никелевых и никель-кобальтовых пен были проведены поляризационные исследования в растворе 1 моль/л NaOH. Поляризационные кривые выделения во-

Значения эмпирических коэффициентов в уравнениях (3) и (4) и коэффициенты детерминации

Values of empirical coefficients in equations (3) and (4) and determination coefficients

Осадок	Значения коэффициентов и R^2 для зависимостей							
	$\theta_{\text{macro}} - h_{\text{dep}}$				$N - h_{\text{dep}}$			
	a	σ_1	μ_1	R^2	b	σ_2	μ_2	R^2
Ni на Cu-подложке	69,25	0,84	5,49	0,98	28843,30	0,83	5,17	0,99
Ni на Ni-подложке	72,24	0,81	5,50	0,99	26420,80	0,74	4,99	0,98
Ni—Co	1924,87	0,78	6,14	0,96	53624,72	1,06	6,94	0,89

дорода в щелочи на пористых осадках смещаются в область более положительных потенциалов E_{dep} по сравнению с гладким никелевым электродом E_{sm} . Величина деполяризации $\Delta E = E_{\text{dep}} - E_{\text{sm}}$ при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ была выбрана в качестве критерия эффективности пен. Как видно из рис. 7, эффективность процесса выделения водорода на пенах зависит от их состава и структуры, а также от материала подложки. Деполяризация при выделении водорода составляет от 130 до 370 мВ на никелевых пенах и 260–440 мВ для пористых осадков сплава Ni–Co.

Повышение деполяризации на пенах никеля, полученных на никелевой подложке, по сравнению с пенами на медной подложке (рис. 7, а), можно объяснить тем, что сформировавшийся на начальных стадиях слой металла влияет на морфологию дендритных частиц никеля, что приводит к формированию микропор с разными характери-

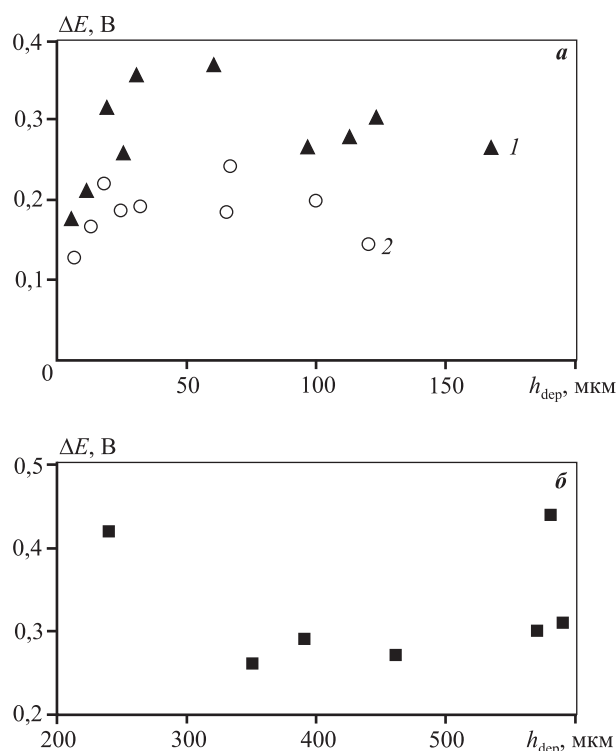


Рис. 7. Зависимость деполяризации процесса выделения водорода на никелевых (а) и никель-кобальтовых (б) осадках при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ от толщины пены. Тип подложки: 1 – никель, 2 – медь

Fig. 7. Dependence of depolarization of hydrogen evolution from nickel (а) and nickel-cobalt (б) deposits at 0.3 A/cm^2 current density on foam thickness. Substrate type: 1 – nickel, 2 – copper

стиками. На медной подложке образуются более извилистые микропоры, которые затрудняют процесс выделения водорода, соответственно деполяризация на них меньше. При увеличении толщины осадка более 100 мкм происходит снижение каталитического эффекта (величины деполяризации), поэтому использование пен никеля большой тол-

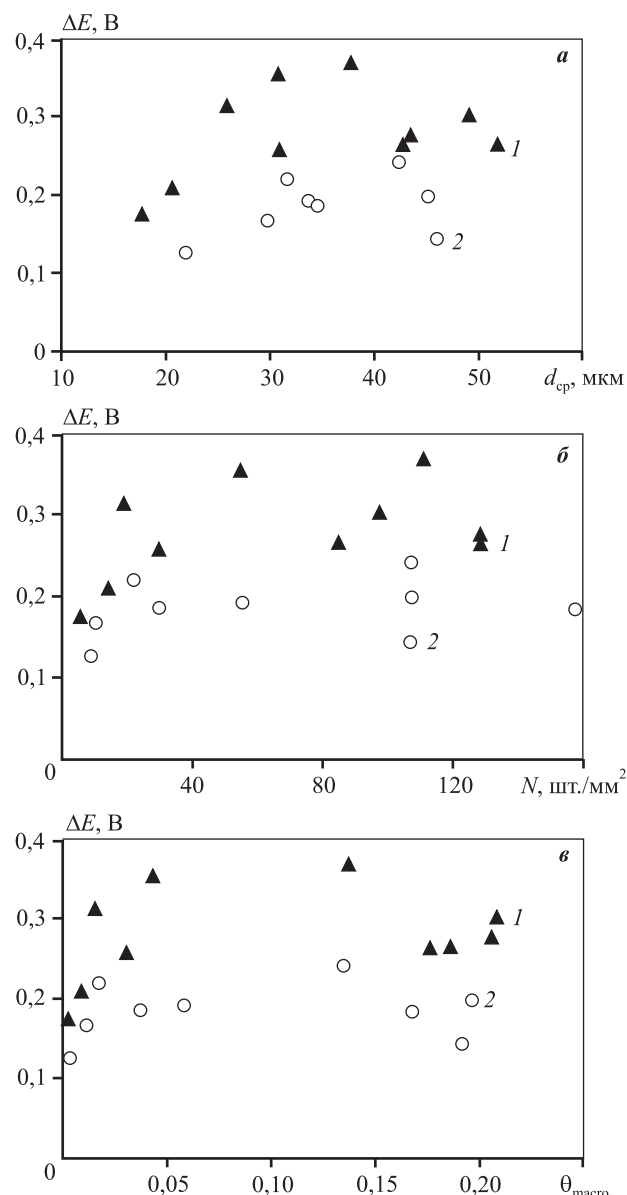


Рис. 8. Влияние среднего диаметра пор (а), их количества (б) и доли поверхности, занятой макропорами (в), на величину деполяризации. Тип подложки: 1 – никель, 2 – медь

Fig. 8. Effect of average pore diameter (а), pore number (б) and surface portion occupied by macropores (в) on depolarization value. Substrate type: 1 – nickel, 2 – copper

щины в качестве катодного материала при получении водорода нецелесообразно.

Никель-кобальтовый сплав проявляет хорошие каталитические свойства, что связано с высокой пористостью осадка, которая обеспечивает большую площадь поверхности, доступную для реакции выделения водорода. Однако пористые осадки сплава характеризуются плохой адгезией, поэтому их применение в качестве электродов для получения водорода без дополнительного упрочнения невозможно.

С точки зрения практического использования пен представляет интерес установление зависимости между их свойствами (средний диаметр пор, их количество и доля поверхности, занятой макропорами) и величиной деполяризации.

Для никелевых пен эффективными можно считать осадки с порами от 30 до 50 мкм (рис. 8, а) и количеством от 50 до 100 шт./мм² (рис. 8, б), так как этим характеристикам соответствует максимальное снижение перенапряжения водорода. Высокая каталитическая активность никелевых пен сохраняется в широком диапазоне значений доли поверхности, занятой макропорами (рис. 8, в). С учетом зависимости каталитических свойств от толщины осадка можно предположить, что большее влияние на величину деполяризации оказывает микропористость, связанная с морфологией дендритов, формирующих стенки пор.

Полученные результаты показали, что электрокаталитические свойства зависят от структуры пористых осадков (диаметр и количество пор на единице поверхности), которая определяется природой металла и условиями электролиза. В связи с этим дальнейшее повышение эффективности пористых электродов связано с поиском режимов электроосаждения (плотность тока, время осаждения, тип задаваемого сигнала) и состава раствора (концентрация ионов металла, наличие поверхностно-активных веществ).

Заключение

Были исследованы структура и морфология пористых осадков никеля и никель-кобальтового сплава и их влияние на каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода.

Установлено, что, несмотря на близкие условия получения, пористые осадки никеля и сплава Ni—Co имеют различные структуру и морфологию. В случае с никелем образуется осадок с системой четко выраженных макропор, между которыми

формируются плотно расположенные крупные дендриты никеля. Сплав Ni—Co по морфологии ближе к рыхлому (порошкообразному) осадку с единичными макропорами.

Показано, что процесс формирования макропор носит стохастический характер, а изменения количества пор и доли поверхности, занятой макропорами, по толщине осадка могут быть описаны с помощью логнормального распределения.

Благодаря высокой пористости Ni—Co-осадков величина деполяризации при выделении на них водорода оказалась немного выше, чем на пенах никеля. Однако из-за плохой адгезии к подложке Ni—Co-сплав не может быть использован в качестве электрода для получения водорода без дальнейшего упрочнения.

Величина деполяризации при выделении водорода на никелевой пене, по сравнению с гладким электродом, составляет от 130 до 370 мВ. Показано, что максимальное снижение перенапряжения водорода может быть достигнуто при наличии системы макропор диаметром 30—50 мкм с плотностью их расположения на поверхности 50—100 шт./мм². Использование никелевых пен толщиной более 100 мкм нецелесообразно, так как происходит снижение микропористости, связанной с морфологией дендритов, формирующих стенки пор.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 г. (номер темы 0836-2020-0037).

Acknowledgments: *The research was conducted under Agreement № 075-03-2020-582/1 dated 18.02.2020 (Topic № 0836-2020-0037).*

Литература/References

1. Egorov V., O'Dwyer C. Architected porous metals in electrochemical energy storage. *Curr. Opin. Electrochem.* 2020. Vol. 21. P. 201—208. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.011>.
2. Давыдов А.Д., Волгин В.М. Темплатное электроосаждение металлов (обзор). *Электрохимия*. 2016. Т. 52. No. 9. С. 905—933.
Davydov A.D., Volgin V.M. Template electrodeposition of metals (review). Elektrokhimiya. 2016. Vol. 52. No. 9. P. 905—933 (In Russ.).
3. Lai M., Riley D.J. Templated electrosynthesis of nanomaterials and porous structures. *J. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 323. Iss. 2. P. 203—212. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.054>.
4. Zankowski S.P., Vereecken P.M. Electrochemical determination of porosity and surface area of thin films of

- interconnected nickel nanowires. *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166. No. 6. P. 227–235. <https://doi.org/10.1149/2.0311906jes>.
5. Meng X., Song Y., Shu T. Morphology control and optical characterization of three-dimensional ordered macroporous Cu films from template-assisted electrodeposition. *J. Porous Mater.* 2020. Vol. 27. P. 1069–1076. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00883-3>.
 6. Plowman B.J., Jones L.A., Bhargava S.K. Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 4331–4346. <https://doi.org/10.1039/c4cc06638c>.
 7. Nikolić N.D., Branković G., Pavlović M.G. Effect of the electrolysis regime on the structural characteristics of honeycomb-like electrodes. *Macedon. J. Chem. Chem. Eng.* 2013. Vol. 32. P. 79–87. <https://doi.org/10.20450/mjce.2013.112>.
 8. Zhang H., Ye Y., Shen R., Ru C., Hu Y. Effect of bubble behavior on the morphology of foamed porous copper prepared via electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160. P. 441–445. <https://doi.org/10.1149/2.019310jes>.
 9. Singh H., Dheeraj P.B., Singh Y.P., Rathore G., Bhardwaj M. Electrodeposition of porous copper as a substrate for electrocatalytic material. *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 785. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.12.013>.
 10. Cherevko S., Chung C. Impact of key deposition parameters on the morphology of silver foams prepared by dynamic hydrogen template deposition. *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55. Iss. 22. P. 6383–6390. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.054>.
 11. Li Y., Jia W., Song Y., Xia X. Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template chem. *Mater.* 2007. Vol. 19. Iss. 23. P. 5758–5764 <https://doi.org/10.1021/cm071738j>.
 12. Vázquez-Gómez L., Verlato E., Cattarin S., Comisso N., Guerriero P., Musiani M. Electrodeposition of porous Co layers and their conversion to electrocatalysts for methanol oxidation by spontaneous deposition of Pd. *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. Iss. 5. P. 2237–2245. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.035>.
 13. Kim D., Cho K., Choi Y., Park C. Fabrication of porous Co–Ni–P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline NaBH₄ solution. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2009. Vol. 34. Iss. 6. P. 2622–2630. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.097>.
 14. Yang W., Chen S. Recent progress in electrode fabrication for electrocatalytic hydrogen evolution reaction: A mini review. *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 393. P. 124726. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124726>.
 15. Eugénio S., Demirci U.B., Silva T.M., Carmezim M.J., Montemor M.F. Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016. Vol. 41. Iss. 20. P. 8438–8448. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.122>.
 16. Aliyev A.Sh., Guseynova R.G., Gurbanova U.M., Babanly D.M., Fateev V.N. Electrocatalysts for water electrolysis. *Chemical Probl.* 2018. No. 3 (16). P. 283–306. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-3-283-306>.
 17. Marozzi C.A., Chialvo A.C. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes. *Electrochim. Acta.* 2000. Vol. 45. Iss. 13. P. 2111–2120. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00422-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00422-3).
 18. Silva R.P., Eugénio S., Silva T.M., Carmezim M.J., Montemor M.F. Fabrication of three-dimensional dendritic Ni–Co films by electrodeposition on stainless steel substrates. *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116. Iss. 42. P. 22425–22431. <https://doi.org/10.1021/jp307612g>.
 19. Rafailović L.D., Gammner C., Rentenberger C., Kleber C., Whitehead A.H., Gollas B., Karnthaler H. Preparation of CoNi high surface area porous foams by substrate controlled electrodeposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. P. 972–980 <https://doi.org/10.1039/c1cp22503k>.
 20. Trofimova T.S., Ostanina T.N., Nikitin V.S., Rudoi V.M., Ostanin N.I., Trofimov A.A. Modeling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2021. Vol. 46. P. 16857–16867 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.093>.
 21. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions. *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 750. P. 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.031>.
 22. Eadie W.T., Dryard D., James F.E., Roos M., Sadoulet B. Statistical methods in experimental physics. Geneva: CERN, 1971.
 23. Кендалл М.Дж., Стьюарт А. Теория распределений. Пер. В.В. Сазонова, А.Н. Ширяева. Ред. А.Н. Колмогоров. М.: Наука, 1966.
Kendall M.G., St'yuart A. Distribution theory. Transl. V.V. Sazonov, A.N. Shiryayev. Ed. A.N. Kolmogorov. Moscow: Nauka, 1966.
 24. Кендалл М.Дж., Стьюарт А. Статистические выводы и связи. Пер. Л.И. Гальчука, А.Т. Терехина. Ред. А.Н. Колмогоров. М.: Наука, 1973.
Kendall M. G., Styuart A. Statistical conclusions and connections. Transl. L.I. Gal'chuk, A.T. Terekhin. Ed. A.N. Kolmogorov. Moscow: Nauka, 1973.