

УДК 66.087.7

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ В ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ

**Останин Н.И., Трофимов А.А., Останина Т.Н., Шнайдер Е.А.**

*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, e-mail: ostni@mail.ru*

Работа посвящена получению никелевых покрытий с развитой поверхностью, позволяющих снизить перенапряжение электродных процессов при электрохимическом синтезе водорода и кислорода из щелочного раствора. Электроосаждение никеля проводили из электролита, содержащего 34 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 130 г/л  $\text{NaCl}$  и 33 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Дендритные осадки с высокой адгезией к подложке были получены при плотности тока в два раза превышающей предельную диффузионную плотность тока. Металлографические исследования показали, что слой никеля, состоящий из разветвленных дендритных частиц, представляет собой пористую структуру с большой удельной поверхностью и высокой пористостью 79%. С ростом плотности тока и времени электролиза увеличиваются параметры микрогеометрии профиля внешней поверхности осадка. Наличие пористого слоя никеля позволяет существенно снизить перенапряжение катодного процесса восстановления водорода и анодного процесса выделения кислорода в растворе  $\text{KOH}$  с концентрацией 6 моль/л.

**Ключевые слова:** электроосаждение, никелевые покрытия, дендриты, микрогеометрия поверхности

## ELECTRODEPOSITION OF NICKEL COATINGS WITH DEVELOPED SURFACE IN THE DIFFUSIVE REGIME

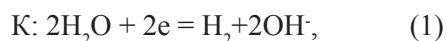
**Ostanin N.I., Trofimov A.A., Ostanina T.N., Shnyder E.A.**

*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, e-mail: ostni@mail.ru*

This research is dedicated to the process of obtaining of nickel deposits with developed surface allowing to lower overvoltage during hydrogen and oxygen evolution reaction from alkali solution. Nickel electrodeposition solution contained 34 g/l  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 130 g/l  $\text{NaCl}$  and 33 g/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . We received dendritic deposits with strong adhesion to the substrate at twice the limiting current density. Metallographic analysis shows that nickel layer, which consists of branched dendritic particles, is porous structure with specific surface area and porosity of 79%. The rise of current density and electrolysis time increases microgeometry characteristics of deposit outer surface. Nickel porous layer allows us to significantly decrease cathodic overvoltage of hydrogen reduction and anodic overvoltage of oxygen evolution in 6M  $\text{KOH}$  solution.

**Keywords:** electrodeposition, nickel coating, dendrites, surface microgeometry

Использование водорода в качестве энергоносителя имеет ряд преимуществ, таких как экологическая безопасность, высокая теплопроводность, низкая вязкость и др [5, 8]. Электрохимическое разложение воды в электролизерах с водно-щелочным электролитом и электродами, изготовленными на основе никеля [1, 2], позволяет получить водород высокой степени чистоты. При электролизе на катоде происходит образование газообразного водорода, а на аноде выделяется кислород:



Главный недостаток современных электролизеров – это высокое энергопотребление. Одним из путей повышения эффективности электролитического получения водорода является уменьшение перенапряжения электродных процессов и, как следствие, снижение напряжения на электролизере. Для решения этой про-

блемы разработаны новые материалы, модифицированные наночастицами никеля и палладия, одно- и многокомпонентные поверхностные катализаторы на основе ренеевских сплавов [2, 7, 8], композиционные никелевые покрытия, содержащие включения пентоксида ванадия, ниобия и тантала [3, 6], а также сетчатые и скелетные катализаторы, позволяющие существенно увеличить поверхность электрода [2]. Однако создание перечисленных материалов предполагает использование дорогостоящих металлов и сложной технологии производства.

Известно [4], что в условиях высоких диффузионных ограничений по доставке разряжающихся ионов к поверхности электрода происходит кристаллизация металла в форме рыхлых осадков, состоящих из мелких дендритных частиц, обладающих разветвленной структурой и большой удельной поверхностью. Использование токов, обеспечивающих малую концентрацию ионов металла у поверхности электрода, то

есть близких по величине к предельному диффузионному току, является перспективным с точки зрения получения осадков никеля с высокоразвитой поверхностью.

Цель настоящей работы состояла в разработке электролитического способа нанесения пористого никелевого покрытия с высокоразвитой поверхностью в условиях диффузионного контроля электродного процесса.

### Материалы и методы исследования

Никелевое покрытие наносили на образцы из низкоуглеродистой стали в 2 этапа. На первом этапе образец покрывали слоем никеля толщиной 10 мкм из раствора 1 (табл. 1) при плотности тока 200 А/м<sup>2</sup>. Для нанесения второго пористого слоя никеля, состоящего из дендритных частиц, был выбран электролит 2 (табл. 1), рекомендованный для получения никелевого порошка [4]. Электроосаждение никеля проводили при комнатной температуре.

**Таблица 1**  
Состав электролитов для получения никелевого покрытия

Компоненты	Концентрация, г/л	
	Раствор 1	Раствор 2
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	180	34
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	40	–
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30	–
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70	–
NaCl	–	130
NH <sub>4</sub> Cl	–	33
pH	5,3	4,8

Поляризационные исследования осуществляли с помощью электрохимической рабочей станции Solartron 1280 °С в ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. Поляризационные кривые снимали в квазистационарном потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Величина предельной диффузионной плотности тока в электролите 2 составила 100 А/м<sup>2</sup>. Плотность тока при получении осадков с развитой поверхностью превышала величину предельной диффузионной плотности тока, измеренной на электроде с гладкой поверхностью в 1,2–15 раз.

На образцах с гладкой поверхностью и с пористым никелевым покрытием была проведена оценка перенапряжения процессов выделения водорода и кислорода из раствора, содержащего 6 моль/л КОН при температуре 25 °С.

Шероховатость поверхности образцов определяли с помощью профилографа Kosaka SE 300. Производили замер на 3-х участках поверхности образца на трассе длиной 2,5 мм с шагом измерения – 1,56 мкм.

Металлографические исследования шлифов поперечного сечения образцов с никелевыми покрытиями проводили на микроскопе Olympus BX-51 при увеличении 200 и 500х. Подготовка шлифов состояла в последовательном шлифовании на наждачной бумаге с размером зерна 46 и 18 мкм, полировании на войлочном круге с использованием спрея с алмазными частицами 3 и 1 мкм на станке Struers Labopol-5. Микрофотографии дендритных частиц получены на электронном сканирующем микроскопе Mira 3 LMU в центре коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН.

### Результаты исследования и их обсуждение

Величина тока оказывает существенное влияние на морфологию и адгезию пористого слоя осадка никеля к поверхности подслоя никеля. В области плотностей токов от 80 до 120 А/м<sup>2</sup> были получены компактные осадки. При плотности тока 1500 А/м<sup>2</sup> наблюдали образование рыхлого темно-серого осадка, который легко отделялся от основы. С уменьшением плотности тока от 1500 до 200 А/м<sup>2</sup> прочность сцепления дендритных частиц к компактному слою никеля возрастала.

Параллельно с разрядом ионов никеля протекает процесс восстановления водорода, причем интенсивность выделения газообразного водорода в исследуемых условиях высока. Выход по току никеля определяли гравиметрическим методом на установке с медным кулонометром. При плотности тока 200 А/м<sup>2</sup> выход по току никеля составил 86,4%.

При задании токов, превышающих предельный диффузионный ток, концентрация ионов никеля у поверхности электрода близка к нулю. В условиях высоких диффузионных ограничений происходит кристаллизация никеля на вершинах неровностей, что приводит к формированию осадка, состоящего из разветвленных дендритных частиц, которые интенсивно удлиняются. Скорость роста дендритного осадка тем выше, чем больше ток. В процессе электролиза поверхность электрода с осадком увеличивается, что приводит к снижению перенапряжения процесса. Интенсивное перемешивание приэлектродного пространства пузырьками газообразного водорода способствует повышению концентрации разряжающихся ионов у поверхности осадка. При этом создаются условия для утолщения ветвей дендритных частиц.

Проведенные исследования показали, что для получения пористого слоя никеля, образованного разветвленными дендритами, которые прочно связаны с основой, необходимо использовать токи, близкие к предельному диффузионному току, и проводить осаждение не менее 30 минут.

На микрофотографии шлифа образца с покрытием (рис. 1, а) хорошо видны стальная основа, подслоя никеля и пористый слой, образованный дендритными частицами никеля. Отдельные дендриты, которые попали в плоскость сечения шлифа, прочно связаны с подслоем никеля. Исследования, проведенные с помощью электронного сканирующего микроскопа, показали, что частицы имеют форму куста с большим количеством плотно расположенных ветвей в форме сферолитов (рис. 1, б). Плотность расположения дендритов на поверхности высока, о чем свидетельствует фотография внешнего вида образца (рис. 1, в). Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что дендритный слой представляет собой пористую структуру с большой удельной поверхностью.

По фотографии шлифа определили толщину пористого слоя ( $h_{cp} = 50$  мкм), что позволило рассчитать объем покрытия и, с учетом изменения массы образца ( $\Delta m$ ), его плотность  $\rho_{oc} = \frac{\Delta m}{S \cdot h_{cp}}$ .

Пористость слоя никеля  $\beta = 1 - \rho_{oc} / \rho_{Ni}$ .  
Здесь  $S$  – поверхность образца,  $\rho_{Ni}$  – плотность никеля.

Плотность пористого слоя никеля, образованного дендритными частицами, составляет  $1830$  кг/м<sup>3</sup>, а пористость –  $79\%$ .

На основе анализа профилограмм определена шероховатость исходных стальных образцов, подслоя никеля и пористого покрытия. Микрогеометрию профиля поверхности оценивали с помощью параметра  $R_z$ . После нанесения слоя никеля на стальную основу из электролита 1 профиль поверхности немного сглаживался, о чем свидетельствует уменьшение величины  $R_z$ . Для оценки степени изменения профи-

ля поверхности после нанесения второго слоя использовали коэффициент  $k = R_{z,2} / R_{z,1}$ , который представляет собой отношение высоты неровностей дендритного слоя ( $R_{z,2}$ ) к высоте неровностей подслоя никеля ( $R_{z,1}$ ). Как следует из данных, представленных в табл. 2, осаждение никеля при токах близких в предельному диффузионному току приводит к небольшому увеличению шероховатости, тогда как при плотности тока  $200$  А/м<sup>2</sup> параметр  $R_z$  увеличивается в  $3,5$  раза. Увеличение времени электролиза от  $10$  до  $30$  минут позволило повысить шероховатость пористого слоя.

**Таблица 2**  
Влияние плотности тока на шероховатость осадков никеля

Параметр	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>			
	80	100	120	200
$k = R_{z,2} / R_{z,1}$	1,2	1,3	1,4	3,5

Для повышения адгезии дендритного слоя к никелевому подслою на его поверхность наносили слой компактного никеля из электролита 2 при плотности тока  $100$  А/м<sup>2</sup> в течение  $10$  минут. При этом коэффициент  $k$  немного уменьшился, но остался достаточно высоким, равным  $2,5$ .

Максимальное значение параметра  $R_z$  равно  $36,3$ , что меньше толщины пористого слоя никеля. Это свидетельствует о том, что профилограмма характеризует микрогеометрию профиля внешней поверхности покрытия, но не дает представления об истинной глубине пор. Истинная поверхность пористого слоя, доступная для электрохимических процессов, имеет большую величину, что позволяет существенно снизить сопротивление электродных процессов.

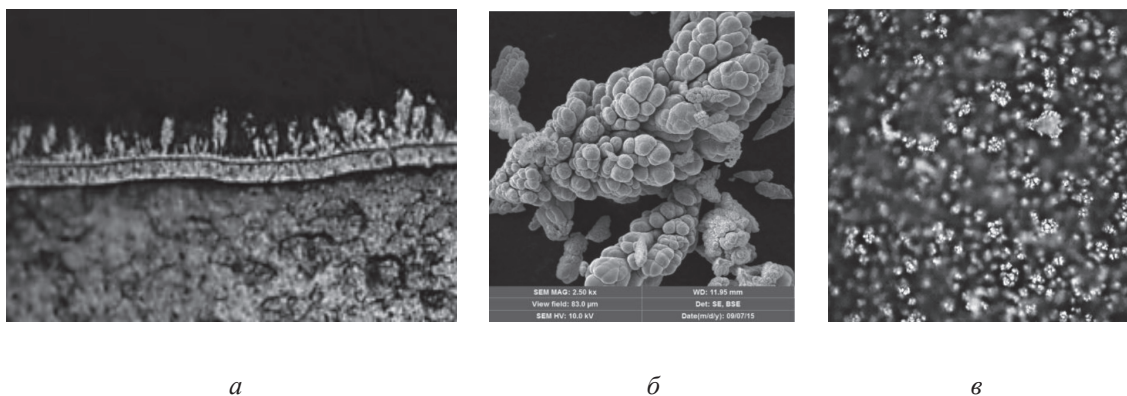


Рис. 1. Микрофотографии шлифа поперечного сечения образца с дендритным слоем (а) и отдельной дендритной частицы (б) и фото внешнего вида двухслойного никелевого покрытия (в)

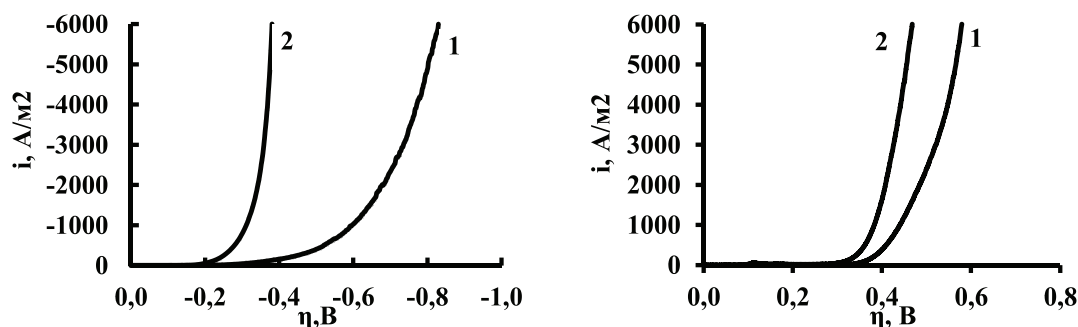


Рис. 2. Катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые, полученные на гладком электроде (1) и на электроде с дендритным покрытием (2)

Поляризационные исследования позволили выявить особенности электрохимических процессов восстановления водорода (1) и ионизации воды с образованием кислорода (2) на пористых дендритных покрытиях по сравнению с гладким осадком никеля. Катодные и анодные поляризационные кривые, полученные в растворе 6 моль/л КОН, представлены на рис. 2. Плотность тока рассчитывали относительно площади геометрической поверхности электрода. Катодный ток считали отрицательным. Величину перенапряжения принимали равной  $\eta = E_i - E_p$ . Значения равновесных потенциалов реакций восстановления водорода (1) и ионизации воды (2) были определены по уравнению Нернста с учетом активности гидроксил анионов в растворе ( $a_{OH^-}$ ):

$$E_{p,H_2} = E_{2H_2O/OH^-,H_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_{ст}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{OH^-}}{a_{ст}} \right),$$

$$E_{p,O_2} = E_{4OH^-/O_2,2H_2O}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{p_{O_2}}{p_{ст}} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{OH^-}}{a_{ст}} \right).$$

Здесь  $p_{H_2}$  и  $p_{O_2}$  – давление водорода и кислорода;  $p_{ст}$  – давление в стандартных условиях;  $a_{ст}$  – активность, принятая за стандартную, 1000 моль/м<sup>3</sup>; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея; T – температура.

Поляризационные кривые, полученные на электродах с пористым слоем никеля, смещены в область меньших перенапряжений по сравнению с кривыми, снятыми на гладком осадке никеля. Отличие в величине перенапряжения тем больше, чем больше величина тока. В области плотностей токов (2500–4000 А/м<sup>2</sup>), используемых в электролизерах по получению водорода, перенапряжение процесса восстановле-

ния водорода уменьшается на 380–400 мВ, а процесса окисления воды с образованием кислорода – на 100 мВ.

### Заключение

Проведено исследование влияния плотности тока на морфологию осадков никеля. Установлено, что при плотности тока, в два раза превышающей предельный диффузионный ток разряда ионов никеля, в электролите, содержащем 34 г/л NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 130 г/л NaCl и 33 г/л NH<sub>4</sub>Cl, кристаллизуются дендритные осадки, прочно удерживающиеся на поверхности никелевого электрода. Металлографический анализ показал, что слой никеля, состоящий из разветвленных дендритных частиц, представляет собой пористую структуру с низкой плотностью и высокой пористостью 79%. Параметры микрогеометрии поверхности пористого слоя в 3 раза выше по сравнению с гладким осадком. Исследование закономерностей электродных процессов в щелочном электролите свидетельствует о том, что наличие пористого слоя никеля позволяет существенно снизить перенапряжение катодного процесса восстановления водорода и анодного процесса выделения кислорода.

*Микроструктурные исследования осадков были частично выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания, проект № 4.9514.2017/БЧ.*

### Список литературы

1. Кулешов В.Н. Перспективы щелочного электролиза в России / В.Н. Кулешов, А.А. Терентьев, А. Е. Аврущенко //

2-й Международный симпозиум по водородной энергетике (Москва, 1–2 ноября. 2007), МЭИ. – М., 2007. – С. 31–33.

2. Кулешов В.Н. Разработка новых электрокатализаторов для низкотемпературного электролиза воды / В.Н. Кулешов [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12, № 2. – С. 51–58.

3. Манилевич Ф.Д. Закономерности выделения водорода на катодах, модифицированных сплавом Мо-Со / М.Ф. Манилевич, А.В. Куцый, Л.Ф. Козин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 454–460.

4. Помосов А.В. Теория, технология получения и свойства порошков. Исследование получения порошка никеля электролизом / А.В. Помосов, А.А. Юнь, И.Б. Мурашова // Порошковая металлургия. – 1966. – № 7. – 43 с.

5. Тарасов Б.П. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, будущее / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 5–18.

6. Abouatallah R. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media / R. Abouatallah, D. Kirk, S. Thorpe, J. Graydon // Electrochim. Acta. – 2001. – Vol. 47, № 4. – P. 613–621.

7. Divisek J. Electrocatalyst materials for hydrogen evolution / J. Divisek, H. Schmitz, B. Steffen // Electrochim. Acta. – 1994. – Vol. 39, № 11–12. – P. 1723–1731.

8. Sapountzi F.M. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas / F.M. Sapountzi, J. M. Garcia, C.J. (Kees-Jan) Weststrate, H.O.A. Fredriksson, J.W. Niemantsverdriet // Progress in Energy and Combustion Science. – 2017. – Vol. 58. – P. 1–35.