

УДК 544.654.2

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНО-КОБАЛЬТОВЫХ ОСАДКОВ

А.А. Илькина¹, А.Б. Даринцева^{*1}, Т.Н. Останина¹, А.А. Чернышев^{1,2} ¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия ²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: a.b.darintseva@urfu.ru

Одной из актуальной задачей в настоящее время является поиск новых источников энергии. В последнее время водород рассматривают в качестве универсального энергоносителя для устройств различного назначения и всевозможных энергоустановок. Водородная энергетика относится к «зеленой энергетике». При сгорании водорода в кислороде образуется вода, которую можно повторно использовать для получения водорода. В работе рассмотрена возможность применения электролитических осадков для ускорения реакции выделения водорода. Полученные из водных растворов пористые электролитические осадки металлов имеют разветвленную дендритную структуру, высокую чистоту и обладают большим диапазоном эксплуатационных характеристик, в том числе высокой удельной поверхностью.

Процесс выделения водорода на катоде и кислорода на аноде во многом зависит от природы подложки, из которой он изготовлен. Немаловажную роль в выборе электродных материалов является способность к быстрой эвакуации выделяющихся газов с поверхности электродов. В последнее время перед исследователями встала материаловедческая задача в поиске доступного электродного материала, обладающего низким перенапряжением к реакциям выделения водорода и кислорода.

Осадки кобальта и меди получали из растворов электролитов с разным содержанием ионов металла в растворе. Для сравнения готовили также растворы для осаждения пористого осадка кобальта из раствора 0,1M CoCl₂ + 2M NH₄Cl (раствор 1) и меди из раствора 0,1M CuSO₄+1,5M H₂SO₄ + 1M HCl (раствор 2). Растворы электролитов 3-8 содержали фоном 1,5M H₂SO₄ + 1M HCl: раствор 3 имел следующий состав – 0,095M CuSO₄ + 0,005M CoSO₄; раствор 4 – 0,085M CuSO₄ + 0,015M CoSO₄; раствор 5 – 0,060M CuSO₄ + 0,040M CoSO₄; раствор 6 – 0,040M CuSO₄ + 0,060M CoSO₄; раствор 7 – 0,030M CuSO₄ + 0,070M CoSO₄; раст твор 8 – 0,015M CuSO₄ + 0,085M CoSO₄. Получение медно-кобальтовых осадков проводили по двухэлектродной схеме с использованием программируемого источника тока RIGOL DP711 с плоскопараллельным расположением электродов. Рабочим электродом служила пластина площадью 1 см² из стали марки AISI 304,



в качестве анодов использовали электроды ОРТА. Осадки получали в течение 180 секунд при плотности тока 1,8 А/см².

Для определения состава осажденных пен с поверхности электрода аккуратно режущей кромкой ножа счищали металлическую пену для проведения анализа. Навеску (отмытого от электролита) порошка массой 50 мг растворяли при нагревании в 5 см³ 40 масс.% азотной кислоты марки ос.ч. (растворяли в термостойких химических стаканах вместимостью 50 см³).

Далее полученный раствор количественно переносили в мерные колбы вместимостью 50 см³, доводили до метки деионизированной водой. Растворы разбавляли до концентрации определяемого элемента, равной 100 мкг/дм³ и анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Nexion 2000, Perkin Elmer, USA. В таблице 1 представлены результаты химического анализа образцов.

Полученные осадки были проанализированы методом масс-спектрометрии для установления влияния концентрации компонентов электролита на химический состав полученных осадков. Как и ожидалось, увеличение концентрации кобальта в электролите приводит к увеличению содержания кобальта в полученном осадке.

Раствор	С(Cu ²⁺), моль/л	С(Со ²⁺), моль/л	С(Си), мас. %	С(Со), мас. %
1	0	0,100	0,17	99,83
2	0,100	0	100,00	0,00
3	0,095	0,005	99,93	0,07
4	0,085	0,015	99,88	0,12
5	0,060	0,040	99,72	0,28
6	0,040	0,060	99,21	0,79
7	0,030	0,070	98,75	1,25
8	0,015	0,085	98,49	1,51

Таблица 1. Содержание кобальта и меди в растворах и в пористом осадке.

Для установления структурных характеристик полученных осадков проводили их фотографирование с использованием микроскопа ММУ-3 дооборудованного цифровым фотоаппаратом Sony α5000, через микрофотонасадку МНФ-11 (рис. 1).

Полученные изображения использовали для определения количества пор и их диаметра с использованием программы экранной линейки JRuler. Рассчитывали объем осадка по формуле (1), затем рассчитывали массу осевшего металла по закону Фарадея (2), тогда плотность осадка составляет (3). Зная плотность осадка, определяли пористость осадка (4).



$$W_{OC} = S_{OC} \cdot y_{CP} (1); \qquad m_{OC} = \frac{A}{z \cdot F} I \cdot t \cdot BT (2);$$

$$\rho_{OC} = \frac{m_{OC}}{V_{OC}} (3); \qquad \beta_{OC} = \frac{V_{\Pi OP}}{V_{OC}} = \frac{V_{OC} - V}{V_{OC}} = 1 - \frac{\rho_{OC}}{\rho} (4)$$

где р – плотность осевшего металла.

Для установления объема и доли крупных пор проводили обработку изображений полученных рыхлых осадков для установления среднего диаметра пор d_{КР.ПОР} и их количества N_{КР.ПОР}. Подсчет количества крупных пор проводили методом прямой линии, по изображению осадка проводили вертикальную и горизонтальную линию и устанавливали количество пор, которые пересекают эти линии.

Объем крупных пор рассчитывали по формуле (5), тогда доля крупных пор в осадке составляет (6)

 $V_{\text{KP,\PiOP}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{KP,\PiOP}}^2}{4} y_{\text{CP}} \cdot N_{\text{KP,\PiOP}} \cdot S_{\text{OC}} (5);$

$$\beta_{\text{KP.HOP}} = \frac{V_{\text{KP.HOP}}}{V_{\text{OC}}} (6).$$

Долю микропор определяли как (7):

$$\beta_{\text{MUKPOTIOP}} = \beta_{\text{OC}} - \beta_{\text{KP.TIOP}} (7)$$

Проведенный анализ структурных параметров пористых осадков показал, что во всех осадках очень высокая микропористость (табл. 2).

Синтез и свойства новых функциональных материалов, в том числе наноматериалов



571







Раствор 2



Раствор 3



Раствор 4



Раствор 5



Раствор 6



Раствор 7

Раствор 8

Рисунок 1. Изображения поверхности осадков, полученных в растворах №1-№8 при гальваностатическом электролизе в течение 180 секунд, увеличение х35.



Номер раствора	у, мм	$ρ_{oc}$, $Γ/cm^3$	β _{oc} , %	βкр.пор, %	$\beta_{MUKPOROP}$, %
1	0,007	4,631	47,97	0,13	47,83
2	0,059	2,162	75,71	0,01	75,70
3	0,067	1,114	87,48	0,01	87,64
4	0,069	0,697	92,17	0,08	92,09
5	0,065	0,476	94,65	0,21	94,44
6	0,021	1,040	88,31	1,06	87,25
7	0,018	0,360	95,96	0,05	95,91
8	0,016	1,767	80,15	0,01	80,14

Таблица 2. Структурные характеристики осадков меди и кобальта.

Для установления каталитических свойств и их сохранности проводили исследования полученных пен. На вновь синтезированных осадках снимали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с катодную кривую восстановления водорода из раствора 1 моль/л NaOH от бестокового потенциала до 2 В. Далее проводили тестирование постоянным током в течение 1 часа 30, 65 и 100 мА. О сохранности каталитических свойств судили по величине постоянной *а* уравнения Тафеля (табл. 3).

Таблица 3. Сравнение параметров уравнения Тафеля на исследуемых образцах.

Номер раствора	Без тестирования		Тестирование постоянным током					
			30 мА		65 мА		100 мА	
	<i>a</i> , B	<i>b</i> , B	<i>a</i> , B	<i>b</i> , B	<i>a</i> , B	<i>b</i> , B	<i>a</i> , B	<i>b</i> , B
1	0,61	0,23	0,44	0,15	0,75	0,38	0,92	0,46
2	0,50	0,20	0,73	0,26	0,68	0,31	0,62	0,29
3	0,58	0,20	0,85	0,29	0,74	0,30	0,88	0,42
4	0,48	0,16	0,62	0,25	0,47	0,15	0,55	0,17
5	0,73	0,30	0,54	0,19	0,86	0,39	0,82	0,45
6	0,74	0,37	0,66	0,23	0,70	0,26	0,78	0,35
7	0,70	0,26	0,63	0,22	0,66	0,20	0,20	0,13
8	0,76	0,34	0,73	0,23	0,51	0,18	1,10	0,70

Стабильные каталитические свойства, показывают образцы, полученные в растворе 4 с содержанием меди в осадке 99,88 мас. %. Обработка поляризационных кривых восстановления водорода на образцах, полученных в этом растворе, показала, что значения постоянной *а* уравнения Тафеля не очень сильно отличаются друг от друга: без тестирования – 0,48 В, при тестировании током 30 мА – 0,62 В, током 65 мА – 0,47 В, током 100 мА – 0,55 В. Кроме того, значения постоянной оказались ближе к значению выделения водорода на кобальте – 0,62 В.



Данный осадок рекомендуется к использованию в качестве катодного катализатора для катодной реакции при щелочном получении водорода в промышленности.

