

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.654.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10981>**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

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург 620002, Российская Федерация**Аннотация**

Изучено влияние плотности тока на закономерности процессов осаждения никелевых пен. Пористые пены никеля получали методом электрохимического осаждения в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2 А·см⁻². Полученные осадки представляли собой высокопористые структуры, хорошо сцепленные с материалом подложки. Характерной особенностью электролитических пен являлось наличие макро- и микропор.

Исследованы особенности формирования системы макропор. Установлено, что при низких скоростях выделения водорода происходит постепенное формирование пористой структуры, а при высоких – формирование структуры матрицы заканчивается в первые минуты электролиза. Показано, что логнормальное распределение может быть использовано для описания формирования водородного темплата как системы макропор электролитических пен никеля в широком диапазоне плотностей тока. Предложена методика оценки макропористости никелевых пен на основе данных о доле поверхности, занятой макропорами. На основе данных о массе и объеме электролитических пен рассчитана общая пористость осадков. Каталитическая активность полученных пористых электродов по отношению к реакции выделения водорода была проанализирована в растворе щелочи. В качестве критерия эффективности никелевых пен использовали величину деполяризации при плотности тока получения водорода 0.3 А·см⁻². Величина деполяризации для полученных осадков изменяется в широком диапазоне от 170 до 400 мВ и в значительной степени зависит от условий синтеза пен и их толщины.

Установлено, что пены никеля, полученные при 1.2 А·см⁻², проявляют наилучшие каталитические свойства благодаря их однородной структуре, характеризующейся наличием большого количества макропор равномерно распределенных по объему, что обеспечивает максимальный доступ реагирующих частиц к поверхности электрода.

Ключевые слова: пористость, никель, электроосаждение, каталитические свойства, деполяризация**Источник финансирования:** Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).**Для цитирования:** Трофимова Т. С., Останина Т. Н., Рудой В. М., Мазурина Е. А. Влияние плотности тока на структуру электролитических пен никеля и их каталитические свойства при получении водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 139–148. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10981>**For citation:** Trofimova T. S., Ostanina T. N., Rudoi V. M., Mazurina E. A. The effect of current density on the nickel electrolytic foams structure and their catalytic properties during hydrogen production. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 139–148. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10981>✉ Трофимова Тина-Тини Саулис Асули, e-mail: t.s.kuloshvili@urfu.ru

© Трофимова Т. С., Останина Т. Н., Рудой В. М., Мазурина Е. А., 2023



1. Введение

Электролиз воды – перспективный метод получения водорода благодаря достаточной простоте технологии и возможности внедрения «зеленых» технологий в данный процесс [1]. Тем не менее электролиз является достаточно энергозатратным процессом. Значительный вклад в потери энергии вносят перенапряжения реакции выделения водорода и выделения кислорода. Одним из способов повышения эффективности электродных процессов является использование электродов с развитой поверхностью. В этом случае применяются пористые электроды, которые обладают большой площадью поверхности, по сравнению с гладкими электродами. За счет большой доли активной поверхности достигается снижение истинной плотности тока, и, соответственно, перенапряжения.

Металлические пены представляют собой пористые электроды, которые обладают всеми необходимыми свойствами электрокаталитических электродов. Им присуща высокая пористость и большая площадь доступной поверхности, они механически прочные и обладают хорошей проводимостью. Синтез пористых металлических электродов осуществляют методом электрохимического осаждения на матрицу из пузырьков водорода [2–6]. Формирование пористой структуры происходит за счет кристаллизации металла вокруг пузырьков водорода при параллельном протекании реакций восстановления ионов металла и выделения водорода в условиях высоких плотностей тока. В этом случае часть поверхности электрода покрыта пузырьками газа, а металл кристаллизуется в форме разветвленных дендритов на свободных участках поверхности. Известно, что данный метод используют для получения пен никеля [7, 8], кобальта [9, 10], меди [11, 12], а также их сплавов [13–16].

Основное достоинство метода электрохимического осаждения заключается в возможности контроля структуры пен за счет изменения условий электролиза. Структура пен, в свою очередь, оказывает влияние на их каталитические свойства.

В литературе, как правило, представлено описание морфологических особенностей пористых осадков [3, 4, 7, 8, 10] и отсутствуют количественные закономерности, описывающие процесс формирования системы крупных пор и дендритного осадка металла между ними. В предыдущей статье [17] были предложены ос-

новные положения феноменологической модели, описывающей процесс формирования никелевых пен и позволяющей рассчитать изменение пористости пен в процессе электроосаждения. В основе модели лежат эмпирические закономерности, описывающие изменение во времени скорости роста осадка, выхода по току металла и доли внешней поверхности, занятой крупными порами. Представляет интерес проверить применимость предложенных ранее эмпирических уравнений для количественного описания процессов электроосаждения пен никеля в широком диапазоне плотностей тока для последующего прогнозирования условий синтеза пен с заданными свойствами.

Целью данной работы являлось исследование влияния плотности тока на закономерности процессов осаждения никелевых пен, формирование системы крупных пор и каталитические свойства осадков по отношению к реакции выделения водорода.

2. Экспериментальная часть

Пены никеля получали из хлоридного электролита [18], содержащего 0.2 М NiCl_2 и 2 М NH_4Cl ($\text{pH} = 3.2$) в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ в расчете на геометрическую поверхность электрода. Пены получали в течение 1, 2, 3, 4, 5, 10 и 15 минут при каждой плотности тока. В каждой точке проводили три параллельных опыта. Рабочий электрод представлял собой медную пластинку, на поверхность которой предварительно нанесли слой никеля толщиной 9 мкм из электролита Уоттса, содержащего 280 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ NaCl , 35 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ H_3BO_3 при плотности тока 0.015 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Площадь рабочей поверхности электрода с никелевым покрытием перед осаждением пены была равна 1 cm^2 . В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую фольгу. Для осаждения пен и исследования их каталитических свойств использовали электрохимическую станцию Autolab PGSTAT 302N (Metrohm Autolab AG, Нидерланды). После осаждения образцы тщательно промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе. Образцы, полученные при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, в работе обозначены 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni соответственно. Массу пен определяли взвешиванием на аналитических весах весы LA 310S (Sartorius, Германия) с точностью до 4-го знака. С учетом объема пен проводили расчет общей пористости.

Анализ морфологии поверхности осуществляли при помощи оптического микроскопа Olympus BX51 (Olympus, Япония) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan VEGA 4 (TESCAN, Чехия). Толщину никелевых осадков (h) оценивали по фотоизображениям шлифа поперечного сечения электрода с осадком.

Оценку каталитической эффективности электродов по отношению к реакции выделения водорода проводили путем анализа катодных поляризационных кривых, полученных в растворе 1 М NaOH при скорости развертки потенциала $3 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Рабочим электродом являлась полученная электролитическая пена, в качестве противоэлектрода использовался графитовый стержень. Потенциал измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. На каждом электроде снимали не менее 3х кривых до получения воспроизводимых результатов. Все исследования проводили при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология никелевых пен

Электролитические пены никеля характеризуются наличием макро- и микропор (рис. 1). Макропоры образуются в местах экранирования поверхности электрода пузырьками водорода и представляют собой, по большей части, сквозные каналы (рис. 1д), выходы которых на поверхность пен хорошо видны на микрофотографиях (рис. 1 а-г).

В исследованных условиях металл осаждается в форме разветвленных дендритов. Пространство между ветвями дендритов и между отдельными дендритами представляет собой разветвленную систему пустот, существенно меньших по размеру, чем макропоры, которую можно назвать микропористостью.

В течение 15 минут электролиза при всех плотностях тока толщина пен никеля (h) от времени осаждения увеличивается по линейной

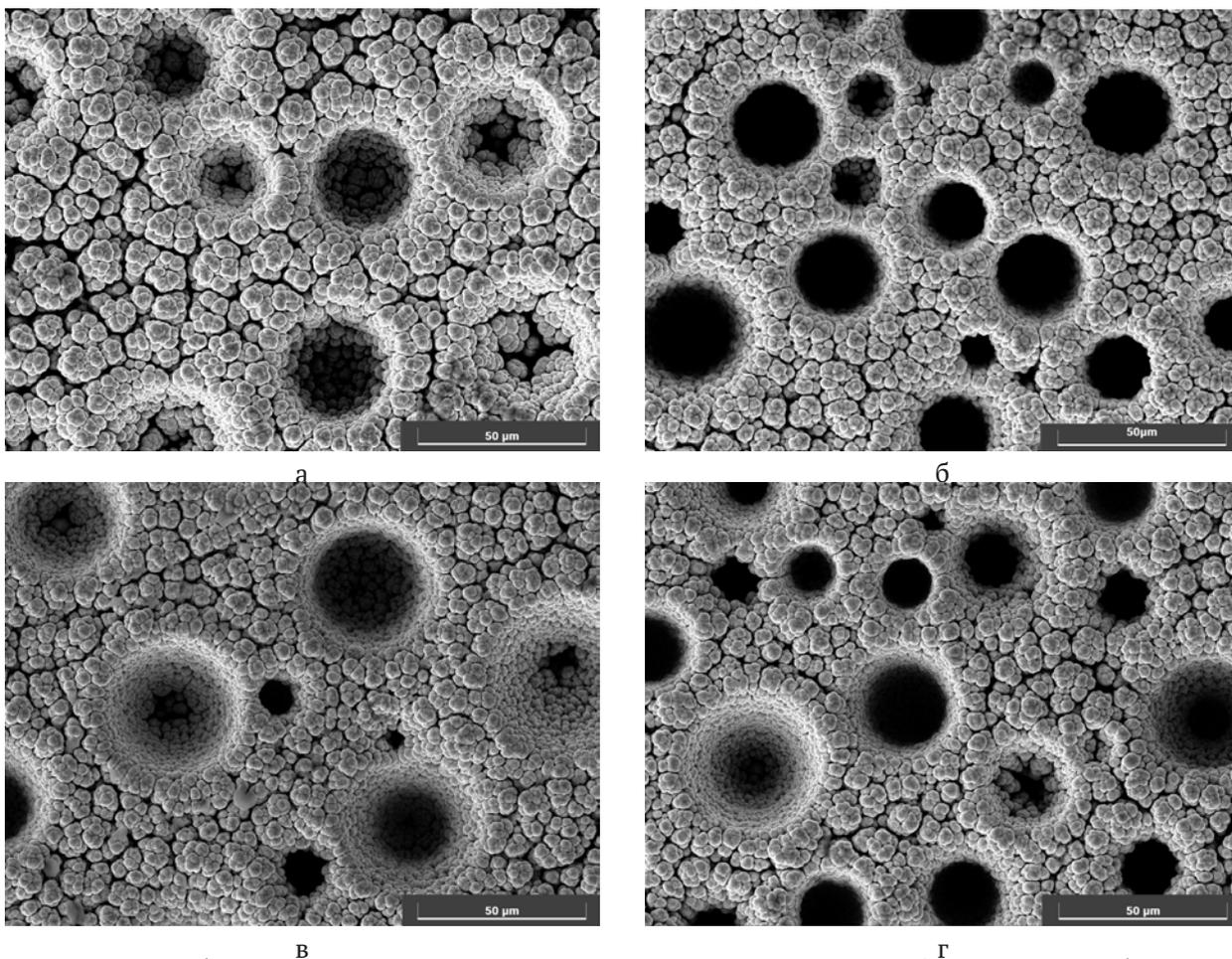


Рис. 1. СЭМ изображения внешней поверхности пен, полученных при $i = 0.3$ (а), 0.6 (б), 0.9 (в) и 1.2 (г) $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$; $t = 10$ мин. Изображение макропоры на поперечном срезе пены (д)

зависимости (рис. 2). При этом скорость роста осадков (dh/dt) повышается с ростом плотности тока (табл. 1).

Таблица 1. Влияние плотности тока на скорость удлинения и радиус вершин дендритов на поверхности никелевых пен

Плотность тока осаждения, А·см ⁻²	dh/dt , см/мин	r_{tip} , мкм
0.3	$0.64 \cdot 10^{-3}$	5.35
0.6	$0.97 \cdot 10^{-3}$	3.50
0.9	$1.07 \cdot 10^{-3}$	3.38
1.2	$1.25 \cdot 10^{-3}$	2.73

Известно [19], что в условиях высоких диффузионных затруднений осаждение металла протекает на вершинах дендритов, расположенных на фронте роста осадка, и скорость удлинения (dh/dt) (рис. 2) определяется предельной диффузионной плотностью тока сферической диффузии (i_{tip}) [19]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\vartheta_{Ni}}{zF} i_{tip} \tag{1}$$

$$i_{tip} = \frac{zFDC}{r_{tip}} \tag{2}$$

где ϑ_{Ni} – мольный объем металла, м³·моль⁻¹, D – коэффициент диффузии ионов никеля, м²·с⁻¹, C – концентрация ионов никеля в растворе, моль·м⁻³, dh/dt – скорость удлинения дендритов, м·с⁻¹.

По величине скорости роста осадка определяли радиус ветвей дендритов:

$$r_{tip} = \frac{DC \cdot \vartheta_{Me}}{dh/dt} \tag{3}$$

Как известно из литературы [19], постоянство скорости роста во время электролиза свидетельствует о формировании дендритного осадка, имеющего однородную структуру по всей толщине. Рассчитанные значения радиусов вершин уменьшаются с увеличением плотности тока (табл. 1) от 5.35 до 2.73 мкм, что, как будет показано ниже, влияет на микропористость пен.

По фото внешней поверхности никелевых пен, полученным с помощью оптического микроскопа Olympus BX51 (Olympus, Япония), определяли диаметр и количество макропор (рис. 3 и 4). Проводили анализ не менее трех образцов, полученных в одинаковых условиях, на каждом из которых выбирали не менее 5 участков. При увеличении плотности тока наблюдалось увеличение количества макропор на единице поверхности и уменьшение их среднего диаметра, что согласуется с литературными данными [7, 11, 20]. Подобные зависимости объясняются увеличени-

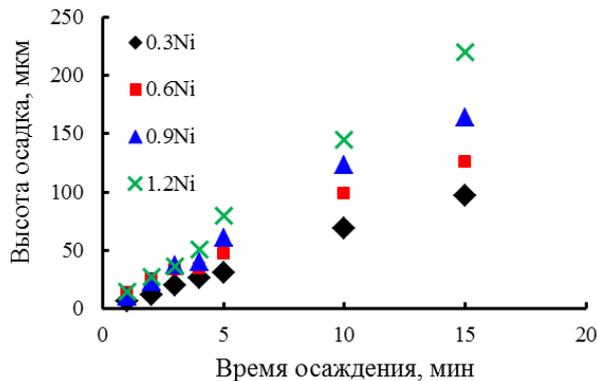


Рис. 2. Зависимость толщины пен никеля от времени осаждения при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9, и 1.2 А·см⁻²

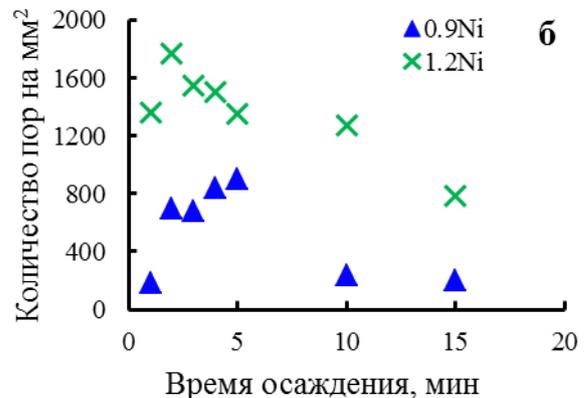
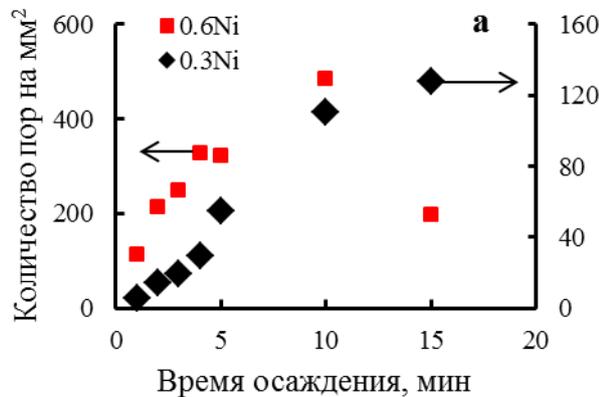


Рис. 3. Изменение количества макропор на образцах, полученных при 0.3 and 0.6 А·см⁻² (а), 0.9 и 1.2 А·см⁻² (б)

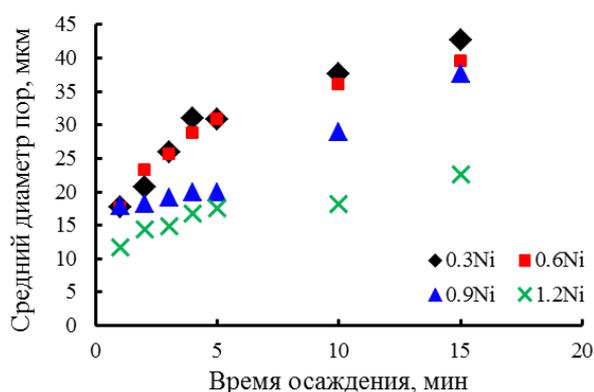


Рис. 4. Изменение среднего диаметра макропор для образцов, полученных при 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2 А·см⁻²

ем скорости выделения водорода и, соответственно, уменьшением времени нахождения пузырька на поверхности осадка.

При плотностях тока 0.3 и 0.6 А·см⁻² в течение 10 минут наблюдается увеличение количества крупных пор до 400 мм⁻² (рис. 3а), что свидетельствует о постепенном формировании пористой структуры. При увеличении плотности тока до 1.2 А·см⁻² формирование структуры темплат (образование более 1600 мм⁻² макропор) заканчивается в первые 2 минуты электролиза, затем в течение 10 минут количество макропор уменьшается, но остается очень высоким (рис. 3б и 4). Похожая картина наблюдается для образцов 0.9Ni, но в течение 5 минут. При дальнейшем электролизе происходит значительное уменьшение количества пор и увеличение их размеров.

Различие в динамике формирования структуры макропор связано с интенсивностью выделения водорода. При небольших скоростях выделения водорода пузырьки газа задерживаются на поверхности электрода достаточное для их коалесценции время, поэтому 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 с поверхности, следовательно, структура пен более стабильна и меньше меняется во времени.

3.2. Определение пористости

При использовании металлических пен в качестве электродов имеет значение толщина пористого слоя и доля поверхности, участвующая в электрохимическом процессе. Поскольку скорость осаждения существенно зависит от плот-

ности тока, важно выявить, как меняются структурные свойства не от времени осаждения, а по толщине пен.

Для осадков, полученных за разное время и имеющих разную толщину, была рассчитана доля поверхности, занятая макропорами θ_{macro} [17, 21]. Для этого на поверхности электрода с осадком выделяли несколько участков (K) с одинаковой площадью (s), на каждом из которых определяли общее количество пор (N_k) и диаметр каждой макропоры (d_{jk}). Долю внешней поверхности осадка, занятую макропорами оценивали следующим образом:

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

Согласно экспериментальным данным, представленным на рис. 5, зависимость $\theta_{\text{macro}}(h)$ имеет максимум, что хорошо согласуется с данными об изменении количества и диаметра макропор от времени (рис. 3 и 4). Увеличение доли поверхности, занятой макропорами, связано с увеличением количества макропор и их диаметра, а уменьшение θ_{macro} происходит из-за слияния макропор.

Процесс возникновения макропор является стохастическим, поэтому для аппроксимации зависимости доли крупных пор от толщины осадка было использовано логнормальное распределение [22]:

$$\theta_{\text{macro}}(H) = \frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{H} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(\ln(H) - \mu)^2\right]. \quad (5)$$

Здесь σ и μ – параметры распределения, a – масштабный множитель. Аргумент функций $H = h/h_{\text{st}}$ является безразмерным, так как значение толщины осадка делят на единицу измерения $h_{\text{st}} = 1$ мкм. Расчет значений σ , μ , a проводили методом минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных данных θ_{macro} от рассчитанных по уравнению (5) [21]. Значения найденных коэффициентов представлены в табл. 2.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, параметры распределения (σ и μ) для всех пористых осадков близки по порядку величины и закономерно изменяются с увеличением плотности тока. Физический смысл параметров пока неясен, но важно, что логнормальное распределение хорошо описывает изменение доли поверхности, занятой макропорами, в широком диапазоне плотностей токов. Это указывает на

Таблица 2. Значения эмпирических коэффициентов уравнения 10 и коэффициента детерминации

Осадок	Коэффициенты и R^2			
	a	σ	μ	R^2
0.3 Ni	72.24	0.81	5.50	0.994
0.6 Ni	73.00	0.87	5.10	0.995
0.9 Ni	87.26	0.91	5.09	0.996
1.2 Ni	99.22	1.00	5.09	0.990

сходство механизмов образования макропор, а также неизменность этого механизма при увеличении плотности тока осаждения пен. Хорошая сходимост ь экспериментальных значений доли макропор (рис. 5) со значениями, рассчитанными по аппроксимирующему уравнению 5, свидетельствует о стохастической природе процесса формирования системы макропор.

Общую пористость определяли с учетом массы (m_{Ni}) и объема пористого осадка (V_{dep}):

$$\beta_{\Sigma} = \frac{V_{pore}}{V_{dep}} = 1 - \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni} \cdot V_{dep}}, \tag{6}$$

где V_{dep} – габаритный объем осадка, ρ_{Ni} – плотность никеля. $V_{dep} = S_{geom} \cdot h$, S_{geom} – геометрическая площадь поверхности осадка, cm^2 ; V_{pore} – объем всех пор в осадке. Значения общей пористости для осадков разной толщины представлены в табл. 3.

Макропористость представляет собой отношение объема крупных пор V_{macro} к объему осадка V_{dep} :

$$\beta_{macro} = \frac{V_{macro}}{V_{dep}}. \tag{7}$$

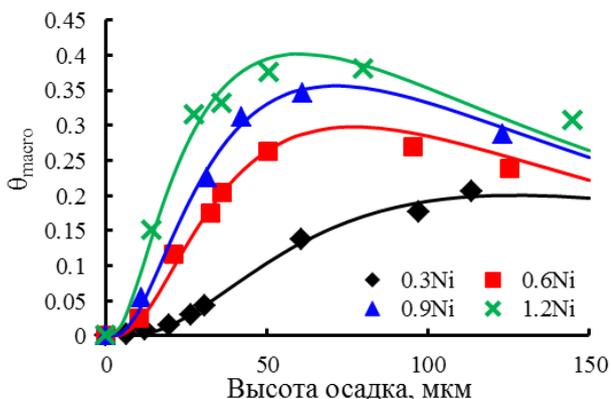


Рис. 5. Изменение доли поверхности, занятой макропорами, по высоте осадка при $i = 0.3, 0.6, 0.9$ и $1.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Маркеры – экспериментальные значения, линии – аппроксимация по уравнению (5)

Объем пор представляет собой произведение площади поперечного сечения макропор на фронте роста осадка (S_{macro}) на их глубину. Как видно на микрофотографии (рис. 1д), макропоры являются сквозными, поэтому за среднюю глубину пор принимали толщину слоя осадка (h):

$$V_{macro} = S_{macro} \cdot h. \tag{8}$$

Диаметр макропор меняется по толщине осадка. При этом изменяется пористость осадка. Поэтому V_{macro} для осадков разной толщины определяли по экспериментальным значениям $S_{macro,i} = \theta_{macro,i} \cdot S_{geom}$ с помощью численного интегрирования зависимости площади макропор от толщины пены по уравнению:

$$V_{macro} = \sum_{i=1}^M \left[\frac{(S_{macro,i} + S_{macro,i+1}) \cdot (h_{i+1} - h_i)}{2} \right] \tag{9}$$

здесь h_i – толщина i -го осадка, мкм; $i = 0..M$ – номер образца пены, M – количество образцов осадков различной толщины, полученных за разное время электролиза. При $i = 0$ время электролиза равно 0, соответственно, $h_i = 0$ и $S_{macro,i} = 0$.

Макропористость, как долю макропор в объеме осадка, определяли:

$$\beta_{macro} = \frac{V_{macro}}{S_{geom} \cdot h}. \tag{10}$$

Значения макропористости для никелевых пен разной толщины, рассчитанные на основе экспериментальных данных, представлены маркерами на рис. 6 и в табл. 3. Макропористость существенно увеличивается с ростом плотности тока осаждения пен.

С учетом найденных коэффициентов a, σ и μ (табл. 2) было проведено численное интегрирование логнормальных зависимостей $\theta_{macro}(H)$, что позволило рассчитать объем крупных пор при любой толщине осадка:

Таблица 3. Значения общей, макро- и микропористости для электролитических пен, полученных при плотностях тока 0.3, 0.6, 0.9 и 1.2 А·см⁻² в течение 15 минут

Осадок	$\beta_{\Sigma}, \%$	$\beta_{macro}, \%$	$\beta_{micro}, \%$
0.3 Ni	62.9	9.1	53.8
0.6 Ni	49.2	19.4	29.9
0.9 Ni	47.3	26.6	20.7
1.2 Ni	41.6	31.1	10.5

$$V_{macro} = \int_0^h S_{macro}(h) dh = \int_0^h S_{geom} \cdot \theta_{macro}(h) dh \quad (11)$$

И с учетом уравнения (10) макропористость:

$$\beta_{macro} = \frac{1}{h} \int_0^h \theta_{macro}(h) dh \quad (12)$$

Как видно на рис. 6, расчетные кривые хорошо соотносятся со значениями β_{macro} , полученными по экспериментальным данным, что указывает на применимость уравнения 5 для описания процесса формирования пористой структуры никелевых пен.

Стоит отметить, что общая пористость пен значительно выше макропористости, которая обусловлена только наличием каналов выделения пузырьков водорода. Общая пористость включает в себя также и микропористость. Определить форму и размер микропустот не представляется возможным, однако возможно оценить их долю, микропористость. Микропористость рассчитывали, как разницу общей пористости и макропористости осадков $\beta_{micro} = \beta_{\Sigma} - \beta_{macro}$.

Результаты расчетов общей пористости, макропористости и микропористости для пен, полученных при разных плотностях тока в течение 15 минут электролиза, представлены в табл. 3. Видно, что общая пористость пен постепенно снижается с ростом плотности тока осаждения. При этом существенно возрастает доля макропор и их вклад в общую пористость, и уменьшается микропористость. Последнее связано с увеличением количества ветвей дендритов на поверхности пены между крупными порами, что приводит к их более компактному расположению. Данный вывод подтверждается анализом микрофотографий образцов с помощью СЭМ (рис. 1). Совокупность макро- и микропористости обеспечивает высокую эффективность никелевых пен в качестве электродных материалов.

3.3. Оценка каталитических свойств

Для оценки каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции выделения водорода снимали катодные поляризационные кривые в растворе 1 М NaOH. Поляризационные кривые, полученные на пористых осадках, были смещены в область более положительных потенциалов по сравнению с гладким никелевым электродом.

В качестве критерия каталитических свойств определяли величину деполяризации, представ-

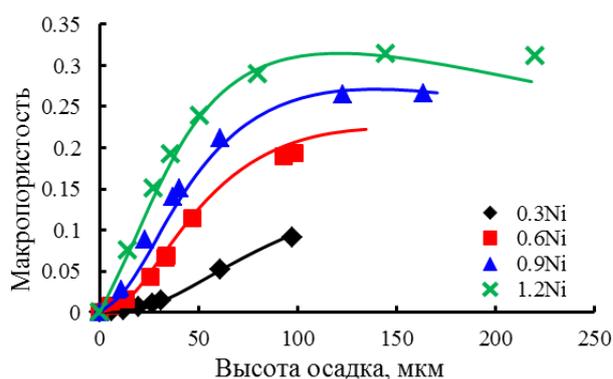


Рис. 6. Изменение макропористости по высоте осадка при $i = 0.3, 0.6, 0.9$ и $1.2 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Маркеры – экспериментальные значения, линии – расчет по уравнению 12

ляющую собой разницу потенциалов пористого (E_{dep}) и гладкого никелевого электрода (E_{sm}): $\Delta E = E_{dep} - E_{sm}$ при плотности тока $i = 0.3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Данную плотность тока используют при электролизе воды в щелочных электролизерах [23].

Как видно из рис. 7, деполяризация процесса выделения водорода меняется в диапазоне от 170 до 400 мВ в зависимости от режима получения пен и их толщины. Каталитические свойства образцов 0.3Ni и 0.6Ni сильно зависят от толщины осадка (рис. 7а). Данный факт можно объяснить неоднородностью структуры пен по толщине: количество пор и их размеры меняются в достаточно широких пределах, что сказывается на величине поверхности, доступной для реакции выделения водорода. Как было показано выше, образцы 0.9Ni и 1.2Ni характеризуются наличием регулярной структуры пор, мало меняющейся по толщине. За счет этого их каталитические свойства достаточно стабильны и не зависят от толщины осадка. В целом хорошие каталитические свойства образцов 0.9Ni и 1.2Ni можно объяснить высокой макропористостью, которая делает доступной большую часть поверхности электрода для реакции РВВ.

4. Заключение

Показано, что в течение 15 минут электролиза скорость роста никелевых пен остается постоянной и увеличивается с повышением плотности тока.

Установлено, что при низких плотностях тока происходит постепенное формирование пористой структуры, что приводит к неоднородности размеров и количества пор по толщине осадка. В то же время при высоких плотностях тока

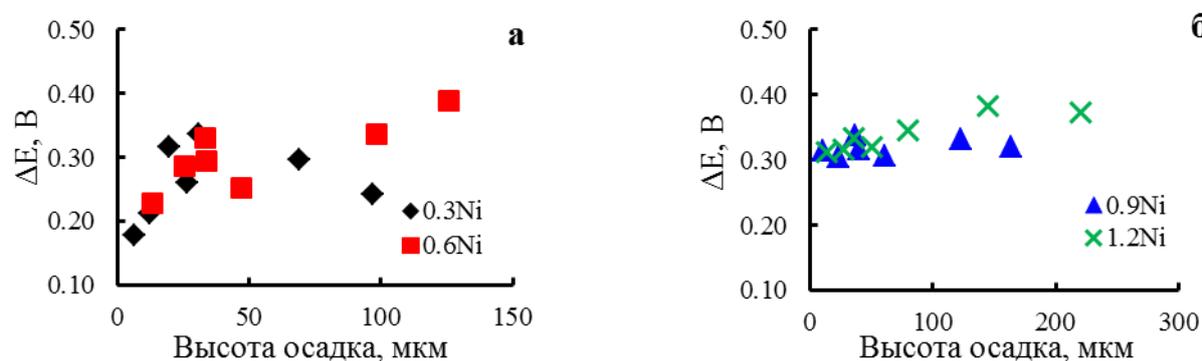


Рис. 7. Зависимость депольаризации реакции выделения водорода в растворе 1 М NaOH при $i = 0.3$ А·см⁻² от толщины пен 0.3Ni, 0.6Ni, 0.9Ni и 1.2Ni

формирование структуры темплата заканчивается в первые минуты электролиза, после этого доля поверхности, занятой макропорами, остается высокой.

Показано, что логнормальное распределение применимо для описания процессов формирования водородного темплата, как системы макропор никелевых пен, в широком диапазоне плотностей тока.

Макропористость осадков увеличивается, а общая пористость и доля микропор уменьшаются при изменении плотности тока осаждения от 0.3 до 1.2 А·см⁻², что способствует повышению каталитических свойств осадков.

Каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода в растворе щелочи для осадков, полученных при плотностях тока 0.9 и 1.2 А·см⁻², остаются высокими при любой толщине пен, что связано с образованием более однородной пористой структуры осадков с большим количеством крупных пор малого диаметра.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Li X., Zhao L., Yu J., Liu X., Zhang X., Liu H., Zhou W. Water splitting: from electrode to green energy system. *Nano-Micro Letters*. 2020;12: 131. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00469-3>

2. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Varzquez-Gomez L., Perez-Herranz V. Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction. *International journal of hydrogen energy*. 2012;37(3): 2147 – 2156. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.155>

3. Siwek K. I., Eugenio S., Santos D. M. F., Silva M. T., Montemor M. F. 3D nickel foams with controlled morphologies for hydrogen evolution reaction in highly alkaline media. *International journal of hydrogen energy*. 2019;44(3): 1701–1709. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.070>

4. Swain N., Mitra A., Saravanakumar B., Balasingam S. K., Mohanty S., Nayak S. K., Ramadoss A., Construction of three-dimensional MnO₂/Ni network as an efficient electrode material for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2020;342: 136041. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136041>

5. Shi Y., Zhang L., Zhang Y., Li J., Fu Q., Zhu X., Liao Q. Construction of a hierarchical porous surface composite electrode by dynamic hydrogen bubble template electrodeposition for ultrahigh-performance thermally regenerative ammonia-based batteries. *Chemical Engineering Journal*. 2021;423: 130339. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130339>

6. Qiu, H., Tang, T., Asif, M., Huang, X., Hou, Y. 3D porous Cu current collectors derived by hydrogen bubble dynamic template for enhanced Li metal anode performance. *Advanced Functional Materials*. 2019;29: 1808468. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808468>

7. Yu X., Yuan Z. The structure evolution mechanism of Ni films depending on hydrogen evolution property during electrodeposition process. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019;50: 587–594. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01512-4>

8. Sengupta S., Patra A., Jena S., Das K., Das S. A study on the effect of electrodeposition parameters on the morphology of porous nickel electrodeposits.

Metallurgical and Materials Transactions A. 2018;49: 920–937. <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4452-8>

9. González-Buch C., Herraiz-Cardona I., Ortega E., Garcha-Antyn J., Pérez-Herranz V. Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and Ni–Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013;38(25): 10157–10169. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.016>

10. Vainoris M., Tsyntaru N., Cesiulis H. Modified electrodeposited cobalt foam coatings as sensors for detection of free chlorine in water. *Coatings*. 2019;9: 306. <https://doi.org/10.3390/coatings9050306>

11. Zhang H., Ye Y., Shen R., Ru Ch., Hu Y. Effect of bubble behavior on the morphology of foamed porous copper prepared via electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160: D441. <https://doi.org/10.1149/2.019310jes>

12. Cui L., Hu L., Shen Q., Liu X., Jia H., Xue J. Three-dimensional porous Cu₂O with dendrite for efficient photocatalytic reduction of CO₂ under visible light. *Applied Surface Science*. 2022;581: 152343. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152343>

13. Teng X., Wang J., Ji L., Liu Y., Zhang C., Chen Z. Fabrication of three-dimensional multiscale porous alloy foams at a planar substrate for efficient water splitting. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019;7(5): 5412–5419. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06452>

14. 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. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(20): 8438–8448. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.122>

15. Swain N., Saravanakumar B., Mohanty S., Ramadoss A., Engineering of thermally converted 3D-NiOCo₃O₄/Ni//3D-γ-Fe₄NC@Ni/SS porous electrodes for high-performance supercapatteries. *Electrochimica Acta*. 2022;412: 140076. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140076>

16. Mirzaee M., Dehghanian Ch. Nanostructured Ni-Cu foam electrodeposited on a copper substrate applied as supercapacitor electrode. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2018;24: 325–336. <https://doi.org/10.12776/ams.v24i4.1138>

17. 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. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021;46: 16857–16867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.093>

18. Marozzi C. A., Chialvo A. C. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes.

Electrochimica Acta. 2000;45: 2111–2120. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00422-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00422-3)

19. Diggle J. W., Despic A. R., Bockris J. O. The mechanism of the dendritic electrocrystallization of zinc. *Journal of The Electrochemical Society*. 1969;116: 1503. <https://doi.org/10.1149/1.2411588>

20. Eugénio S., Silva T. M., Carmezim M. J., Duarte R. G., Montemor M. Electrodeposition and characterization of nickel-copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2014;44: 455–65. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0646-y>

21. 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;(4): 57–67. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-57-67>

22. Eadie W. T., Dryard D., James F. E., Roos M., Sadoulet B. *Statistical methods in experimental physics*. North-Holland, Amsterdam; 1971. 296 p.

23. Bernäcker C. I., Rauscher T., Büttner T., Kieback B., Röntzsch L. A Powder metallurgy route to produce raney-nickel electrodes for alkaline water electrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019;166(6): F357–F363. <https://doi.org/10.1149/2.0851904jes>

Информация об авторах

Трофимова Тина-Тини Саулис Асули, м. н. с. научной лаборатории электрохимических устройств и материалов, химико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург, Россия).

<https://orcid.org/0000-0002-4135-8856>
t.s.kuloshvili@urfu.ru

Останина Татьяна Николаевна, д. х. н., профессор кафедры технологии электрохимических производств, химико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, Россия).

<https://orcid.org/0000-0002-6149-7204>
t.n.ostanina@urfu.ru

Рудой Валентин Михайлович, д. х. н., профессор кафедры технологии электрохимических производств, химико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (Екатеринбург, Россия).

<https://orcid.org/0000-0002-8055-8148>
v.m.rudoi@urfu.ru

Мазурина Елизавета Андреевна, магистрант кафедры технологии электрохимических производств, химико-технологический институт, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург, Россия).

<https://orcid.org/0000-0001-5507-0311>
maz_liza@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2022; одобрена после рецензирования 22.09.2022; принята к публикации 15.10.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.