

УДК 544.653.2/.3

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

М.В. Морозов, А.Х. Гильмутдинов, М.Х. Салахов

Аннотация

Никелевые микро- и наноструктуры обладают уникальными магнитными и электрохимическими свойствами и широко применяются в химических источниках тока. Целью настоящей работы является развитие методов создания никелевых электродов и исследование электрохимически активной поверхности с заданными свойствами. В качестве объектов работы взяты стандартный электрод – губчатый никель и электрод с шероховатой поверхностью, химически модифицированный никелевыми волокнами. Важным параметром, влияющим на электрохимическую активность электродов, является шероховатость поверхности. Для количественной оценки шероховатости рассчитана фрактальная размерность поверхности электродов. Показано, что с ростом фрактальной размерности увеличивается площадь поверхности и электрохимическая активность электродов. Предложен электрод с шероховатой поверхностью для электрохимических сенсоров, который также может найти применение в оптических газовых сенсорах, химических источниках тока, катализе и электрохромных устройствах.

Ключевые слова: химическое осаждение, никелевые электроды, микро- и нановолокна, шероховатая поверхность, электрохимическая активность, фрактальная размерность.

Введение

Никелевые микро- и наночастицы обладают уникальными магнитными, оптическими, каталитическими свойствами, электрохимической активностью в щелочных электролитах, высокой электропроводностью в сочетании с теплопроводностью [1–6]. Известно, что морфология поверхности электрода оказывает влияние на электролиз, в том числе способствует увеличению скорости реакций, что важно для промышленного применения [7]. В конце XIX в. были созданы первые аккумуляторы на основе никеля. В современных источниках тока широко применяются четыре типа никелевых аккумуляторов: Ni–Cd, Ni–МН (МН – металлгидрид), Ni–Zn и Ni–Fe [8]. В 2000 г. была открыта электрохимическая активность оксида никеля в реакции с литием в наномасштабе [9], что вызвало интерес к никелю как аноду литий-ионных аккумуляторов. Прогнозируется, что в ближайшем будущем транспортные средства с гибридным и электрическим приводом полностью вытеснят традиционные, основанные на двигателях внутреннего сгорания (ДВС).

В пусковых и стартерных аккумуляторах на основе никеля используются спеченные никелевые электроды. Спеченные электроды характеризуются большим количеством активного вещества, однако для повышения стартерного тока необходимо увеличение шероховатости поверхности. Несомненно, создание никелевых электродов с шероховатой поверхностью является актуальной задачей. В настоящей работе исследуются стандартные спеченные электроды и электроды, модифицированные волокнами с шероховатой поверхностью. Впервые для количественной

оценки шероховатости поверхности никелевых электродов применен фрактальный анализ. Структуру поверхности электродов, которая во многом определяет эффективность их работы при использовании в электрохимических сенсорах и химических источниках тока, предложено охарактеризовать фрактальной размерностью. Известно, что шероховатые поверхности представляют собой топологические объекты, у которых фрактальная размерность поверхности больше двух [10].

Для модификации поверхности никелевых электродов никелевыми волокнами использовался химический метод. Фрактальная размерность поверхности электродов рассчитывалась из полученного Мандельбротом соотношения между периметром и площадью островов. Целью настоящей работы являлось развитие методов создания никелевых электродов и исследование связи между шероховатостью, электрохимической активностью и фрактальной размерностью поверхности микро- и наноструктурированных электрохимических сенсоров.

1. Экспериментальная часть

Среди физических [11] (осаждение из газовой фазы, термический взрыв, вакуумное напыление), электрохимических [12], плазмохимических [13] методов и метода термического разложения выделяется химический метод синтеза никелевых структур восстановлением никелевых солей [14]. Данный метод имеет низкую стоимость выхода продукта, дает возможность проводить синтез в промышленном масштабе, технологически прост, позволяет получать структуры с различной морфологией [14]. Никелевые волоконные структуры синтезировались по методике восстановления солей никеля гидразингидратом при температуре 90 °С [15]. По сравнению с использованием других восстановителей методика с гидразином отличается отсутствием загрязняющих металлическую структуру побочных продуктов, использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) для получения волокон с шероховатой наношипированной поверхностью [15]. В результате нагрева емкости с реакционной смесью происходит целевая реакция



Для проведения синтеза нами были использованы $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, бромид гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ) производства Acros Organics и полиэтиленгликоль (ПЭГ) со средней молярной массой 10000 г/моль производства Alfa Aesar; степень чистоты реактивов составляет 99+; реактивы использовались без предварительной очистки. Реакция проводилась в водной среде; использовалась деионизированная вода, сопротивление воды на выходе более 18 МОм·см. Исходный водный раствор содержал соль никеля, 0.006 М ПЭГ и 0.074 М ЦТАБ. Далее гидразингидрат растворялся в том же объеме воды, получившийся раствор медленно прикапывался к первому раствору с помощью капельной воронки при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой.

Рентгено-фазовый анализ (РФА) волокон проводился на рентгеновском дифрактометре D-MAX2500 (Rigaku, Япония) с излучением на длине волны 0.154056 нм. Исследования морфологии поверхности проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) AURIGA CrossBeam (Zeiss, Германия), атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima (NT-MDT, г. Зеленоград, Россия) с оптической приставкой. Атомно-силовая микроскопия выполнялась при нормальных условиях и комнатной температуре. Использовались кремниевые кантилеверы NSG03 (NT-MDT) с резонансной частотой 80 кГц и радиусом закругления острия зонда 10–20 нм. Сканирование осуществлялось в полуконтактном режиме, размер области сканирования составил 1–2 мкм.

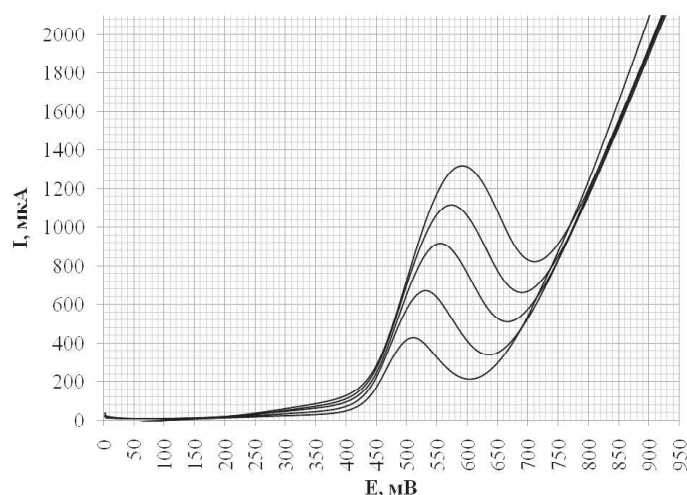


Рис. 1. Вольтамперограммы электроокисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на никелевом электроде в растворе 0.1 М NaOH при скорости изменения потенциала 20, 30, 40, 50 и 60 мВ/с

Электрохимические исследования удельной площади поверхности никелевых волокон проводились на потенциостате IPC Pro (Вольта, г. Москва, Россия). Для этого никелевые волокна осаждались на поверхность никелевой фольги. Для определения массы волокон приготовленный электрод взвешивался до и после осаждения. Контакт к электроду покрывался лаком, чтобы исключить взаимодействие с электролитом. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, использовались изготовленный электрод в качестве рабочего, хлор-серебряный электрод сравнения и платиновая проволока как вспомогательный электрод. Вольтамперограммы регистрировались при линейном изменении потенциала со скоростями развертки от 5 до 60 мВ/с в диапазоне от 0 до 1200 мВ (рис. 1). Анализ вольтамперограмм показал, что зависимость тока пика от квадратного корня скорости развертки хорошо аппроксимируется прямой линией и подчиняется уравнению Шевича – Рендлса [16]. Это позволило применить метод массопереноса в варианте вольтамперометрии [17] для определения площади поверхности электродов в предположении однородного распределения тока. В качестве электрода с известной площадью поверхности использовалась никелевая фольга. Был построен калибровочный график с линейной зависимостью тока пика от площади электрода, с его помощью по току пика определяли площадь никелевых электродов. Эксперимент проводился в растворе щелочного электролита (0.1 М NaOH). В качестве тестового использовался спеченный никелевый электрод (Химрусэнерго, г. Набережные Челны, Россия), который известен в литературе как губчатый никель [18].

2. Теоретическая часть

Для количественной оценки шероховатости поверхности электродов нами использовались данные АСМ-изображений. В дискретном виде они представляют собой матрицу в трехмерном пространстве координат [19]. Наименьший шаг дискретизации (10–20 нм) соответствует радиусу закругления зонда. Методы фрактального анализа трехмерных изображений основаны на построении многоуровневых сечений шероховатых поверхностей горизонтальными плоскостями [10]. В результате такого построения в плоскостях сечений различного уровня появляются острова, очертания которых подобны. В [10] получено соотношение между

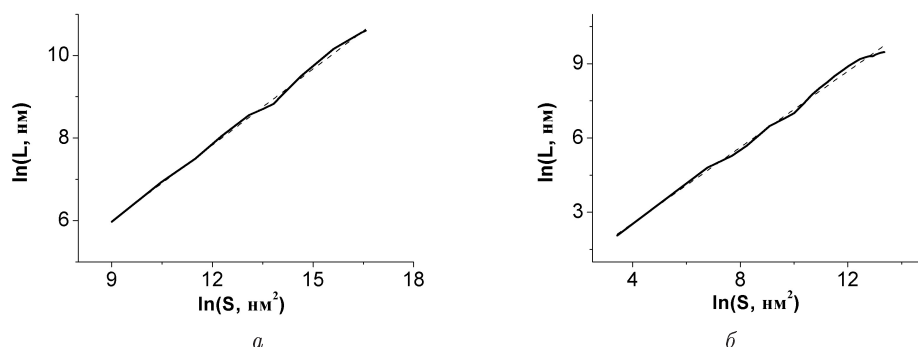


Рис. 2. Кривые зависимости периметра сечений поверхности электродов никелевых электрохимических сенсоров от площади сечений в двойных логарифмических координатах: спеченный никелевый электрод (а) и электрод на основе никелевых волокон (б) Штриховой линией обозначена аппроксимация экспериментальных данных прямой по методу наименьших квадратов

периметром и площадью островов для случая, когда шаг дискретизации меньше, чем размеры островов:

$$L(\delta) \sim [S(\delta)]^{(D-1)/2},$$

где S и L – площадь и периметр островов соответственно, D – фрактальная размерность береговой линии островов. Данное соотношение также подходит и для анализа АСМ-изображений с целью определения фрактальной размерности [20]. Оно справедливо как для значений периметра и площади отдельных островов, так и для суммы островов [21]. Зависимость периметра L от площади S для множества уровней сечений, построенная в логарифмических координатах, имеет вид прямой линии как для модифицированного, так и для немодифицированного электродов (рис. 2). По тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс k можно определить величину фрактальной размерности D

$$D = 2k + 1.$$

Степень шероховатости поверхности электродов предложено охарактеризовать фрактальной размерностью. Анализ проводился по 5–6 различным участкам каждого из электродов, на которых строилось не менее 15 уровней сечений.

3. Результаты и их обсуждение

Для определения химической чистоты и кристаллической структуры электродов нами были выполнены эксперименты методом рентгено-фазового анализа. На рентгенограммах РФА электродов (рис. 3) были обнаружены три пика: 57.6° , 67.4° , 102.2° , каждый пик был идентифицирован согласно кристаллографическим индексам Миллера никеля: 57.6° – (111), 67.4° – (200), 102.2° – (220). Анализ результатов показывает, что электроды состоят из кристаллического никеля и не содержат каких-либо загрязнителей типа оксидов или гидроксидов, что означает их высокую химическую чистоту.

Для определения морфологии поверхности никелевых электродов в десятки микрон были сняты СЭМ-изображения (рис. 4). Как и ожидалось, губчатый никель представляет собой пористый электрод с размерами частиц порядка 1 мкм. Никелевая плоская фольга, модифицированная волокнами, представляет собой значительно более шероховатую наноструктурированную поверхность.

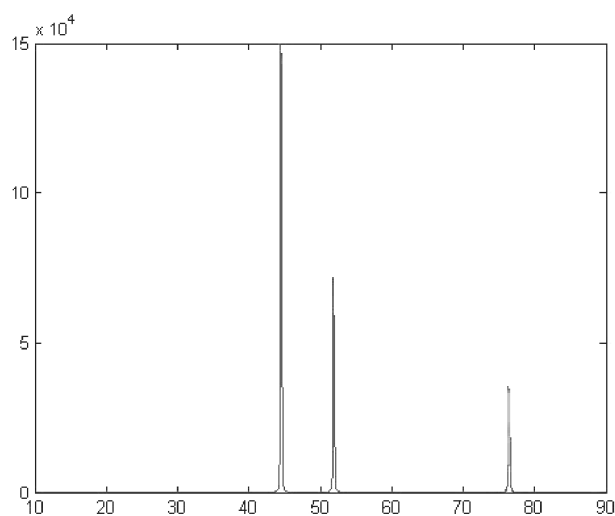


Рис. 3. Рентгенограмма никелевого губчатого электрода, длина волны излучения 0.154056 нм

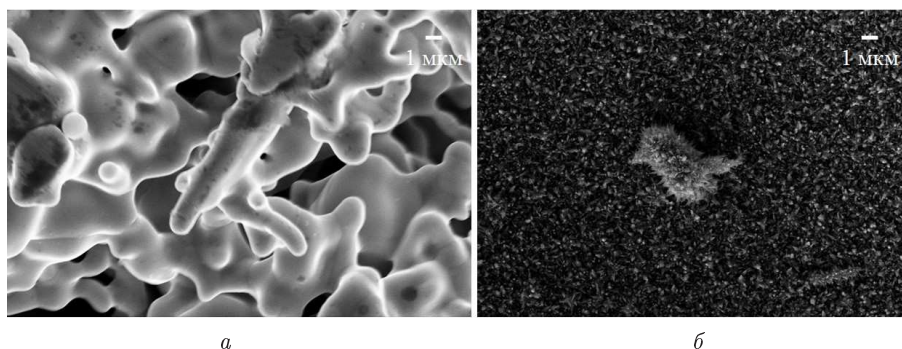


Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия поверхности никелевых электродов: спеченный никелевый электрод (а) и электрод, модифицированный никелевыми волокнами (б)

На рис. 5 представлены АСМ-изображения тех же исследуемых поверхностей. Преимуществом метода АСМ является характеристика трехмерной структуры поверхности и визуализация 3D-изображения. Это позволяет определить фрактальную размерность поверхностей электродов для оценки их шероховатости. Из анализа АСМ-изображений следует, что фрактальная размерность для модифицированной наношпированной поверхности выше, чем для обычного электрода. Средняя фрактальная размерность поверхности обычного электрода составила 2.27 ± 0.07 , средняя фрактальная размерность поверхности модифицированной никелевыми волокнами фольги – 2.55 ± 0.07 . Кроме того, данные АСМ подтверждают значительную шероховатость поверхности электрода, модифицированного волокнами.

Увеличению фрактальной размерности соответствуют более шероховатые поверхности электродов. Береговые линии островов горизонтальных сечений поверхности с фрактальной размерностью 2.55 ± 0.07 характеризуются изрезанностями и зигзагами. Поверхность с фрактальной размерностью 2.27 ± 0.07 характеризуется островами с плавными очертаниями. Поверхность модифицированной никелевыми волокнами фольги по своим характеристикам близка к поверхностям, названным

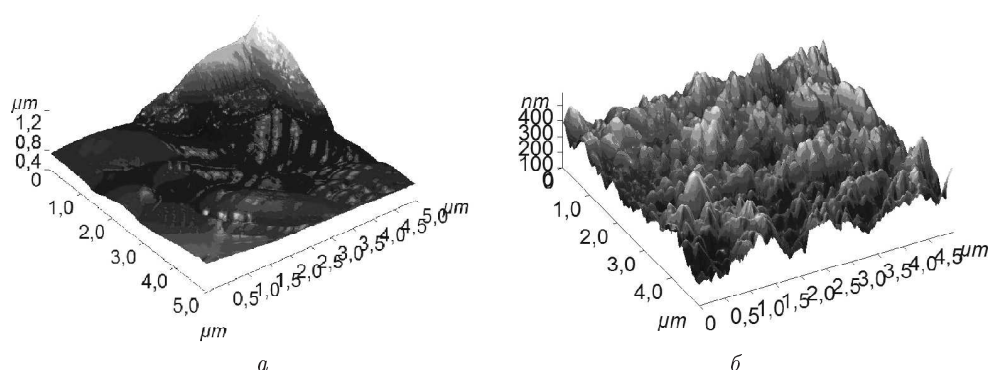


Рис. 5. Атомно-силовая микроскопия поверхности электродов никелевых электрохимических сенсоров: спеченный никелевый электрод (*a*) и электрод на основе никелевых волокон (*б*)

Табл. 1

Электрохимическая активность никелевых электродов

	Удельный ток пика, мА/г	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Фрактальная размерность
Плоская фольга	0.78 ± 0.08	0.0018 ± 0.0002	2
Губчатый электрод	11.4 ± 1.2	0.026 ± 0.003	2.27 ± 0.07
Электрод, модифицированный никелевыми волокнами	166 ± 15	0.38 ± 0.03	2.55 ± 0.07

Мандельбротом броуновскими, с фрактальной размерностью 2.5 [10]. Разброс размеров неровностей по АСМ-изображению на рис. 5, *б* внешне напоминает распределение гауссовой статистики. Более неровная поверхность электродов с никелевыми шипами объясняется меньшими размерами частиц и их мелкой поликристаллической структурой. Из анализа рентгенограмм РФА по формуле Селякова–Шерера [22] размер кристаллитов волокон составляет около 20 нм. Для спеченного электрода средний размер кристаллитов равен 45 нм.

Различия в электрохимической активности никелевых электродов указаны в табл. 1. Как и следовало ожидать, с ростом площади поверхности электрохимическая активность электродов возрастает. Электрод, модифицированный никелевыми волокнами, наиболее эффективен для получения больших токов в процессах окисления/восстановления. Результаты показывают, что с увеличением фрактальной размерности повышается и электрохимическая активность электродов.

Заключение

Для количественной оценки шероховатости определена фрактальная размерность поверхности никелевого стандартного электрода электрохимического сенсора – губчатого никеля – и электрода, модифицированного никелевыми волокнами. Показано, что плоский электрод, модифицированный волокнами, превышает по величине фрактальной размерности спеченный никелевый электрод, что объясняется меньшими размерами и мелкой поликристаллической структурой частиц электрода с волокнами. Эксперименты показывают, что с увеличением фрактальной размерности одновременно с ростом шероховатости повышается и электрохимическая активность электродов. Полученные электроды могут быть широко применены в оптических газовых сенсорах, химических источниках тока, элект-

трохимических сенсорах, катализе, магнитной записи, экранах электромагнитного излучения, электрохимических конденсаторах и электрохромных устройствах.

Авторы выражают благодарности Г.А. Баталину и Б.И. Гарееву (Казанский федеральный университет) за помощь в химическом синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-97050-р_поволжье_а).

Summary

M.V. Morozov, A.Kh. Gilmutdinov, M.Kh. Salakhov. The Influence of Surface Roughness on the Electrochemical Activity of Nickel Electrodes.

Nickel micro- and nanostructures have unique magnetic and electrochemical properties and are widely applied in chemical current sources. The goal of this work was to develop the methods of preparation of nickel electrodes and to study an electrochemically active surface with given properties. A standard electrode (spongy nickel), and an electrode with a roughened surface, chemically modified by nickel fibers, were taken as objects of analysis. Surface roughness was found to be an important parameter influencing the electrode electrochemical activity. For quantitative estimation of roughness, the fractal dimension of the surface of the electrodes was calculated. It was revealed that, with the growth of the fractal dimension, the surface area and the electrochemical activity of the electrodes increase. An electrode with a roughened surface for electrochemical sensors was proposed, which can also find application in optical gas sensors, chemical current sources, catalysis, and electrochromic devices.

Keywords: chemical deposition, nickel electrodes, micro- and nano-fibers, roughened surface, electrochemical activity, fractal dimension.

Литература

1. *Liu C.M., Guo L., Wang R.M., Deng Y., Xu H.B., Yang S.* Magnetic nanochains of metal formed by assembly of small nanoparticles // *Chem. Commun.* – 2004. – No 23. – P. 2726–2727.
2. *Khairullina A.Ya., Ol'schanskaya T.V., Kudanovich O.N., Filimonenko D.S.* Correlation between optical, structural, and sensor properties of nanostructures of nickel oxide on aluminum oxide substrates // *J. Appl. Spectrosc.* – 2010. – V. 77, No 5. – P. 700–707.
3. *Shui X., Chung D.D.L.* Submicron diameter nickel filaments and their polymer-matrix composites // *J. Mater. Sci.* – 2000. – V. 35, No 7. – P. 1773–1785.
4. *Yang Q.M., Ettl V.A., Babjak J., Charles D.K., Mosoiu M.A.* Pasted Ni(OH)₂ electrodes using Ni powders for high-drain-rate, Ni-based batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, No 4. – P. A543–A550.
5. *Zhu W.H., Flanzer M.E., Tatarchuk B.J.* Nickel-zinc accordion-fold batteries with microfibrillar electrodes using a papermaking process // *J. Power Sources.* – 2002. – V. 112, No 2. – P. 353–366.
6. *Liu Y., Wang H., Li J., Lu Y., Wu H., Xue Q., Chen L.* Monolithic microfibrillar nickel catalyst co-modified with ceria and alumina for miniature hydrogen production via ammonia decomposition // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2007. – V. 328, No 1. – P. 77–82.
7. *Морозов М.В., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Гильмутдинов А.Х., Салахов М.Х.* Синтез никелевых волокон с развитой поверхностью без влияния магнитным полем и сурфактантами и исследование их электрохимической активности // *Нанотехника.* – 2011. – № 4. – С. 61–65.
8. *Коровин Н.В., Скундин А.М.* Химические источники тока. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 740 с.

9. *Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.M.* Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 496–499.
10. *Федер Е.* Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
11. *Андриевский Р.А., Рагуля А.В.* Наноструктурные материалы. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
12. *Watanabe T., Nezu A., Abe Y.* Formation mechanism of electrical conductive nanoparticles by induction thermal plasmas // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 435, No 1–2. – P. 27–32.
13. *Rahman I.Z., Razeeb K.M., Kamruzzaman Md., Serantoni M.* Characterisation of electrodeposited nickel nanowires using NCA template // *J. Mater. Process. Tech.* – 2004. – V. 153–154. – P. 811–815.
14. *Захаров Ю.А., Попова А.Н., Пугачев В.М., Додонов В.Г., Колмыков Р.П.* Синтез и свойства наноразмерных порошков металлов группы железа и их взаимных систем // *Перспективные материалы*. – 2008. – № 6. – С. 249–254.
15. *Морозов М.В., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Гильмутдинов А.Х.* Метод синтеза никелевых микро- и нановолоконных структур с развитой поверхностью // *Нанотехника*. – 2010. – № 3. – С. 29–33.
16. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Электрохимия. – М.: Высш. шк., 1987. – 295 с.
17. *Трасатти С., Петрий О.А.* Измерение истинной площади поверхности в электрохимии // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 557–575.
18. *Ван М., Жуан Ж., Дай Ж., Шiao Д.* Амперометрический сенсор этанола с электродом из губчатого никеля // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 103–108.
19. *Мионов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Н. Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. – 114 с.
20. *Сафонов А.А., Штеренберг А.М.* Фрактальный анализ поверхности для оценки физико-механических свойств модифицируемых в газовом разряде материалов // *Нанотехника*. – 2010. – № 3. – С. 59–62.
21. *Торхов Н.А., Божков В.Г., Ивонин И.В., Новиков В.А.* Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального n-GaAs в локальном пределе // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 38–47.
22. *Морозов М.В., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Гильмутдинов А.Х., Тагиров М.С., Салахов М.Х.* Исследование фактора шероховатости поверхности никелевых волокон, синтезированных под влиянием магнитного поля // *Нанотехника*. – 2012. – № 2. – С. 48–54.

Поступила в редакцию
09.11.12

Морозов Михаил Валерьевич – инженер кафедры оптики и нанофотоники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Morozov.ksu@inbox.ru*

Гильмутдинов Альберт Харисович – доктор физико-математических наук, профессор, ректор, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, г. Казань, Россия.

E-mail: *albert.gilmutdinov@kstu-kai.ru*

Салахов Мьякзюм Халимулович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой оптики и нанофотоники, Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия.

E-mail: *Myakzyum.Salakhov@ksu.ru*