

Получение пористого никеля из сплава Ni/Cu методом селективного электрохимического травления

М.Т. Артыкбаева^{1,2*}, М.А. Елеуов^{2,3}, Г.Т. Смагулова^{1,2}, Р.Е. Бейсенов^{2,3}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, г. Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, ул. Сатпаева 22а, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
27 октября 2018

Принято на печать:
11 ноября 2018

Доступно онлайн:
25 декабря 2018

УДК 546.74

АННОТАЦИЯ

В настоящее время получение пористых каркасных наноструктур из проводящих материалов и полупроводников является важным направлением нанотехнологий. Пористые металлические структуры представляют растущий технологический интерес из-за множества полезных физических свойств, таких как низкая массовая плотность, высокая площадь поверхности и высокая механическая прочность. Пористые материалы также обладают потенциалом улучшения электрических, термических, оптических или реакционных свойств, что приводит к множеству возможных применений. Нанопористые материалы обладают уникальными поверхностными, структурными и объемными свойствами, что приводит к применению в различных областях, таких как ионный обмен, разделение, катализ, сенсоры, биологическая молекулярная изоляция и очистка. В работе были отработаны методы получения пористых каркасных структур никеля методом селективного электрохимического травления из сплава Ni/Cu. Для установления влияния соотношения исходных компонентов (никель и медь) на морфологию пористого никеля после электрохимического травления, исследовали сплавы в следующих соотношениях Ni:Cu – 90:10, 80:20 и 60:40. Было установлено, что соотношение никеля и меди в составе исходного сплава влияет на структуру и морфологию пористого никеля. Для исследования структуры и морфологии полученных образцов пористого никеля были использованы современные методы анализа, такие как сканирующая электронная (растровая) микроскопия и метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

Ключевые слова: композиционные углерод-полимерные волокна, полиметилметакрилат, электроспиннинг, карбонизованная рисовая шелуха.

1. Введение

В настоящее время получение пористых каркасных наноструктур из проводящих материалов и полупроводников является важным направлением нанотехнологий. Пористые металлические структуры представляют растущий технологический интерес из-за множества полезных физических свойств, таких как низкая массовая плотность, высокая площадь поверхности и высокая механическая прочность. Пористые материалы также обладают потенциалом улучшения электрических, термических, оптических или реакционных свойств, что приводит к множеству возможных применений [1]. Нанопористые материалы обладают уникальными поверхностными, структурными и объемными свойствами, что приводит

к применению в различных областях, таких как ионный обмен, разделение, катализ, сенсоры, биологическая молекулярная изоляция и очистка.

В настоящее время существует множество методов получения нанопористых материалов, включая методы использования шаблонов, самосборки пористых систем, электрохимические методы получения нанопористых материалов и др.

В общем случае метод шаблонов включает в себя следующие стадии: выбор подходящего шаблона с желаемой структурой пор, заполнение пустых пространств шаблона исходным материалом, и наконец, получение пористого материала путем удаления шаблона. В работе [2] пористые каркасные структуры никеля были получены электроосаждением на полистироловые шаблон в растворе NiCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В работе [3] была

*Ответственные авторы
E-mail: artykbaeva.meruet@mail.ru (М.Т. Артыкбаева)

получена пористая структура меди магнетронным распылением. В работе [4] пористые структуры меди были получены селективным удалением атомов алюминия из сплавов Al-Cu. В процессе такого травления образуется пористая однородная структура, состоящая из чистой меди и небольшого количества оксида меди. В работе [5] проводилось исследование кинетики заполнения нанопор оксида алюминия при электроосаждении меди и серебра. Возможности импульсного электроосаждения были исследованы в работе [6]. В качестве примера были исследованы возможности импульсного тока при электроосаждении Ag.

Селективное электрохимическое травление металлического сплава является одним из удобных и универсальных методов получения пористых металлов. В большинстве случаев во время этого процесса менее благородный (более термодинамически активный) компонент избирательно удаляется из материала сплава, а оставшийся компонент перестраивается для получения получающегося пористого металла [7]. Этот процесс использовался для изготовления различных пористых металлов, включая Au, Ag, Pt, Pd, Fe, Ni и Cu [8-10].

Однако этот более распространенный процесс травления не всегда происходит. Обратный процесс может происходить, если более термодинамически активный компонент сплава кинетически стабилизирован, что позволяет селективно удалять более благородный компонент. Это нетипичное «обратное» расслоение было продемонстрировано в сплавах NiCu, где никель пассивирован, а медь удалена [11]. Полученный таким образом пористый материал был изучен для ряда применений, в том числе в качестве подложки для последующего осаждения материала оксида псевдоконденсатора [12] в качестве основы для добавления небольших количеств Pd для катализа окисления метанола и этанола [13] и непосредственно в качестве катализатора реакции выделения водорода [14].

Одной из отличительных особенностей этого «обратного» освобождения по сравнению с их обычным случаем является то, что атомная перегруппировка в процессе селективного удаления вряд ли произойдет. Эта перестановка является ключевым компонентом более распространенного типа деаллоинга [15]. Напротив, пассивация, которая позволяет «обратному» растворению происходить, должна также препятствовать любому значительному атомному движению оставшегося компонента. Фактически это наблюдалось в системе NiCu, где разделенная на фазы фаза структура ядро-оболочка в отложениях склеивалась в труб-

чатую морфологию в деформированном материале [16]. Таким образом, «обратное» разрыхление этого типа имеет потенциал для создания различных конечных архитектур, основанных на конкретных характеристиках исходного материала.

Нанопористый никель может быть получен путем селективного анодного травления меди из электроосажденного сплава Ni-Cu. Пленки этого сплава Ni-Cu были электроосаждены из раствора, содержащего 1 M NiSO₄, 0,01 M CuSO₄ и 0,5 M H₃BO₃ при температуре 250 °C. В этом процессе использовались три электродных элемента. В качестве электродов используются насыщенный каломельный электрод (SCE), платиновый электрод и стекло, покрытое оксидом индия и олова (рабочий электрод). Тонкая пленка Ni-Cu осаждается на рабочем электроде под зарядом 1C, а затем этот Cu из сплава удаляется с помощью анодного потенциала 0,5 В [17].

Пористые никелевые структуры могут быть получены путем селективного растворения меди из пленок Ni/Cu. Несмотря на то, что никель является более реакционноспособным, чем медь, образование пассивной оксидной пленки на никеле позволяет растворять медь, что приводит к формированию пористых никелевых структур. С помощью этого метода были получены различные никелевые пористые структуры различной конфигурации. В работах [18, 19] было показано, что морфология пористых структур зависит от состава электроосажденной пленки Cu/Ni и от электрохимических условий для селективного травления.

В работе [20] было изучено электрохимическое поведение пористых никелевых структур, полученных электрохимическим анодным растворением пленок Cu-Ni. Электроосаждение пленок Cu-Ni проводилось на алмазных электродах, легированных бором, в водных растворах с использованием постоянного напряжения. Селективное анодное растворение меди было выполнено в водных растворах в условиях постоянного и импульсного напряжения. Электроды характеризовались циклической вольтамперометрией до и после каждой электрохимической стадии. Морфология и состав приготовленных электродов были проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Электрокаталитические активности пористых никелевых структур были испытаны в отношении реакции выделения кислорода и удаления фенола, используемого в качестве модельного соединения.

В работе [21] был исследован процесс электрохимического расслоения для электроосажденных двойных тонких пленок NiCo и тройного NiCoCu.

Для каждого из четырех различных соотношений металлов были применены пленки с вольтамперометрией линейного развертки к различным потенциалам, чтобы получить представление об эволюции пленки в ходе линейного развертки. Для пленок NiCo удаление слоев практически не изменило состав, но привело к увеличению емкости, причем большее увеличение происходит при более высоких линейных потенциалах развертки, что указывает на удаление материала из пленки.

Пористый никель и композиты на его основе нашли применение в различных практических областях. В работе [22] авторы представили результаты по применению пористого никеля с покрытием из TiO_2 для удаления хинолина из синтетических сточных вод. Макропористая пена Ni, которая имеет открытую трехмерную сетчатую структуру, использовалась в качестве подложки для эффективного использования ультрафиолетовых лучей. Пористый никель с покрытием из TiO_2 способствует фотодegradации водных загрязнителей и имеет потенциал в других различных применениях.

В работе [22] показан новый метод синтеза композиционных материалов никель/пористый активированный уголь. Был предложен метод получения из биметаллического Ni(II)-MOF-5s (metal oxide frameworks). Результаты электрохимического анализа показывают, что никель/активированный уголь сохраняет 83% емкости при увеличении плотности тока от 0,2 до 50 А/г и демонстрирует превосходную циклическую стабильность, уменьшающуюся приблизительно на 1,5% после 5000 циклов.

В работе [23] авторы продемонстрировали новый метод получения пористых никелевых сфер. Для получения пористых никелевых микросфер с превосходной однородностью и сильным магнетизмом разработана легкая и эффективная стратегия жестких шаблонов. Стратегия предусматри-

вает пропитку пористых полимерных микросфер предшественниками никеля, прокаливание для удаления шаблона и последующее термическое восстановление. Полученные пористые никелевые микросферы были монодисперсными с размером частиц 0,91 мкм и размером кристаллитов 52 нм. Уникальные пористые наноструктурированные никелевые микросферы обладают каталитической активностью и превосходной рециркуляцией, что продемонстрировано в каталитическом восстановлении 4-нитрофенола до 4-аминофенола. Микросферические никелевые катализаторы могут быть легко отделены либо внешним магнитным полем, либо простой фильтрацией.

Авторы [24] разработали Ni-Sn пористый материал, который обладает высокой стойкостью к термическому окислению и газопроницаемостью. В работе авторы оценили применимость Ni-Sn пористого металла в качестве катодного коллектора топливных элементов с точки зрения долговечности, удельного сопротивления по площади и плотности мощности. Пористый металл Ni-10 масс.% Sn показал увеличение массы на 0,14 мг/см² и удельное сопротивление по площади 0,017 Ом·см² после выдерживания при температуре 600 °С в течение 3000 часов.

2. Экспериментальная часть

В работе для получения пористого никеля использовался метод электрохимического селективного травления меди из сплава Ni/Cu. Получение пористой каркасной структуры никеля селективным травлением является эффективным методом, отличающийся простотой и производительностью процесса. Технологический процесс изготовления объемного пористого никеля схематически показан на рисунке 1.

Пористые каркасные структуры никеля были изготовлены путем смешивания порошка никеля



Рис. 1. Основные стадии изготовления пористого никеля путем селективного электрохимического травления.

с размером частиц 4-5 мкм с медным порошком с размером частиц порядка 3 мкм. Смешивание двух компонентов представляет собой механическую процедуру смешивания и измельчения в шаровой мельнице. Затем смесь порошков никеля и меди прессуют в прессе при номинальном давлении до 40 МПа при комнатной температуре, в данном случае были использованы формы. Толщина спрессованного диска может варьироваться от 0,1 до 5 мм, оптимальная толщина составляет около 1 мм, однако, в зависимости от прикладных целей может быть спрессован образец с толщиной 0,1 мм и менее.

Для приготовления смеси, навески порошков никеля и меди взвешивали на аналитических весах, с точностью до $\pm 0,0001$ г, после чего механически смешивали в стеклянной ступке в течение 20 мин до получения однородной смеси. Для установления влияния соотношения исходных компонентов (никель и медь) на морфологию пористого никеля после травления, приготовили смеси в следующих соотношениях Ni:Cu: 90:10, 80:20 и 60:40.

Образец после прессования смеси порошков никеля и меди подвергают высокотемпературной обработке в инертной среде. В данном случае для процесса высокотемпературной обработки (спекание) использовали трубчатую печь с тремя зонами нагрева, контроль скорости нагрева осуществлялся путем встроенных цифровых датчиков.

Спрессованный образец никеля и меди располагают внутри печи таким образом, чтобы обе стороны образца были покрыты высокотемпературными керамическими пластинками. Температура в печи должна быть равномерной (градиент температуры не должен превышать ± 5 °С) по всей поверхности образца. Процесс высокотемпе-

ратурной обработки проводят в среде инертного газа для предотвращения процесса окисления образца. Для создания инертной среды могут быть использованы: азот, аргон, гелий и др., которые не окисляют металлические компоненты прессованного образца. Также процесс высокотемпературной обработки может проводиться в условиях вакуума.

В данном случае для создания инертной среды был использован газообразный азот. Образец, полученный прессованием порошков никеля и меди нагревают в печи в среде азота со скоростью 10 °С в минуту до температуры от 850 °С в течение 2 ч при постоянной подаче азота. Размер образца после термической обработки уменьшается в сравнении с исходным спрессованным образцом, ввиду сплавления металлов, изменения структуры и удаления полостей внутри образца. Образец сплава после термической обработки охлаждают до комнатной температуры при постоянной подаче азота.

Вольтамперометрические исследования проводили на потенциостате-гальваностате марки Р-40Х с модулем измерения импеданса FRA-24М фирмы Elins, который присоединен к компьютеру для вывода данных.

Процесс селективного травления спеченных образцов никеля и меди с различным соотношением Ni:Cu проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке объемом 100 мл (изготовленной из политетрафторэтилена PTFE). В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод (Ag/AgCl), в качестве электролита использовали водный раствор 1 М NaSO₄. Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Процесс электрохимического травления проводили в диапазоне потенциалов от 0,3 В до достижения заданного потенциала в 2,5 В.

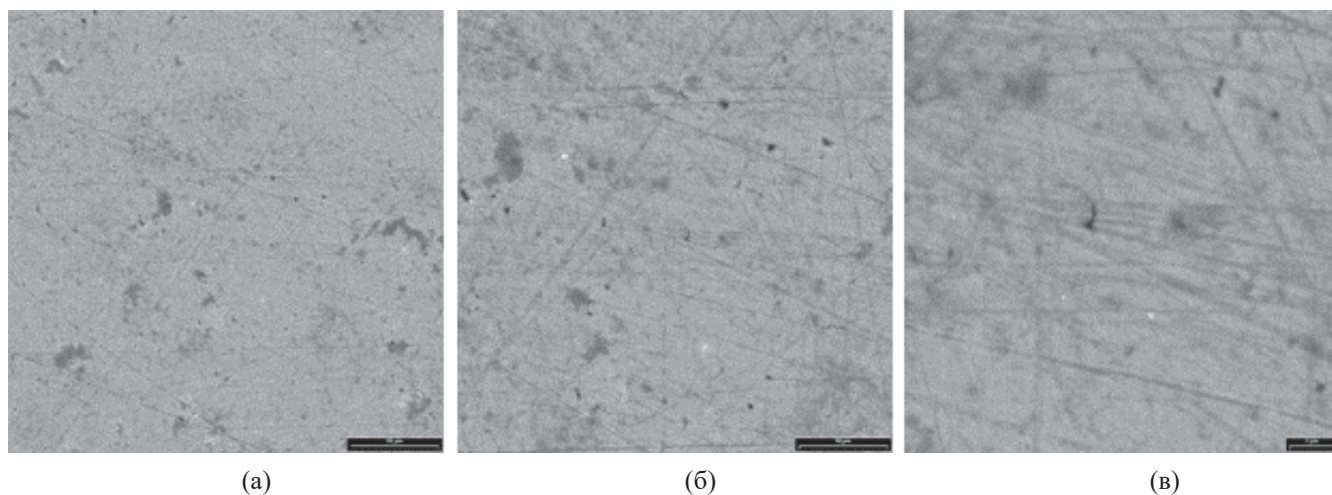


Рис. 2. СЭМ микрофотографии образцов сплава Ni:Cu (после спекания) при различных соотношениях: (а) 90:10; (б) 80:20; (в) 60:40.

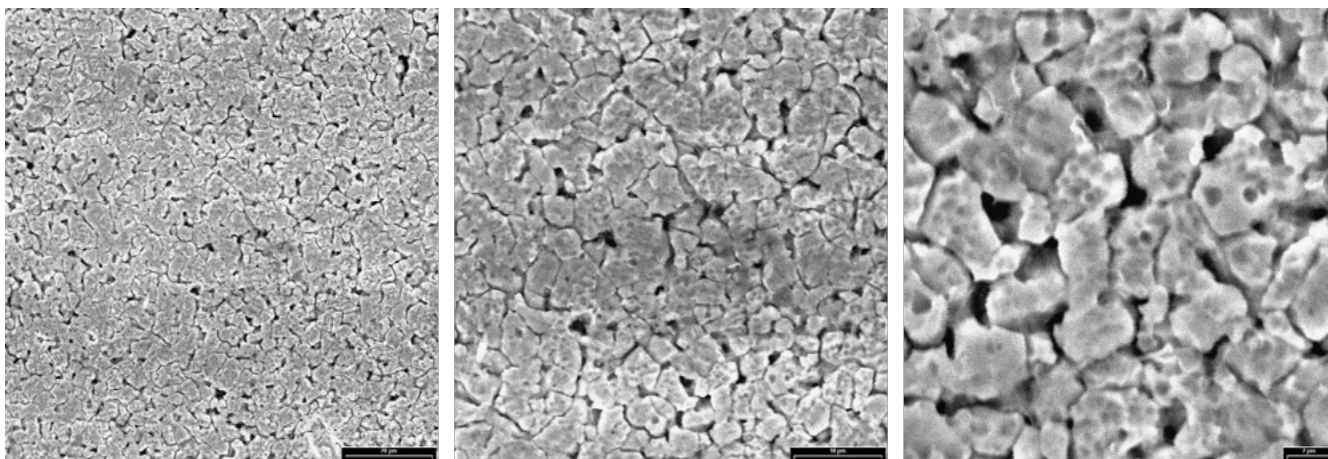


Рис. 3. СЭМ микрофотографии при различном увеличении пористого никеля после электрохимического селективного травления Ni:Cu сплава с соотношением 90:10.

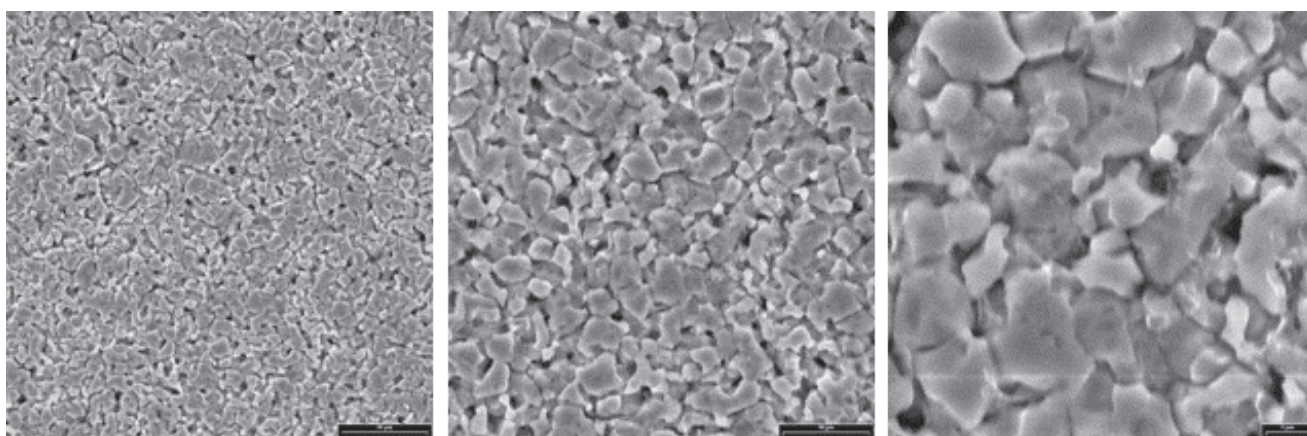


Рис. 4. СЭМ микрофотографии при различном увеличении пористого никеля после электрохимического селективного травления Ni:Cu сплава с соотношением 80:20.

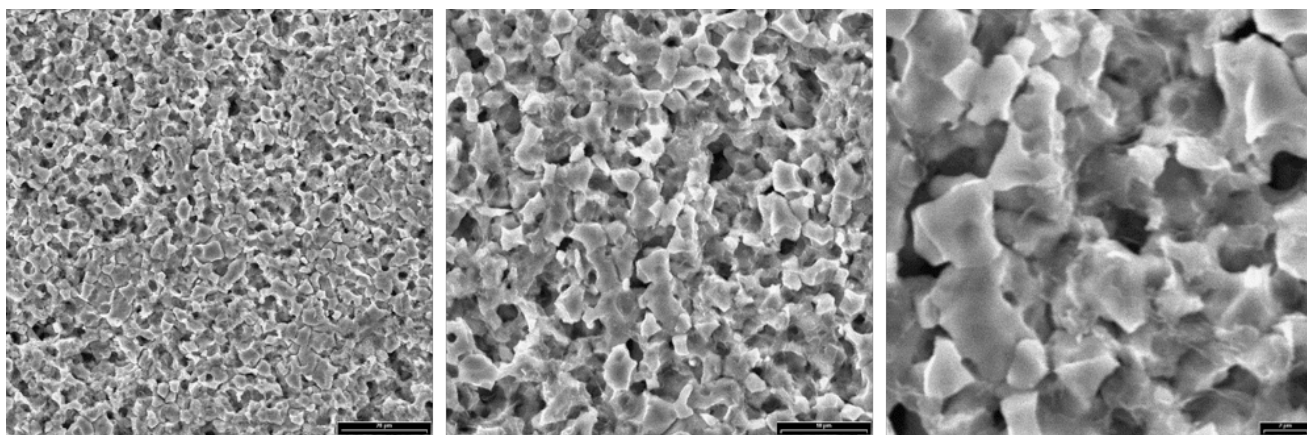


Рис. 5. СЭМ микрофотографии при различном увеличении пористого никеля после электрохимического селективного травления Ni:Cu сплава с соотношением 60:40.

Для исследования структуры и морфологии полученных образцов пористого никеля были использованы современные методы анализа,

такие как сканирующая электронная (растровая) микроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

3. Результаты и обсуждение

Образцы пористого никеля, полученных при различном соотношении Ni:Cu, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии при различном увеличении.

Метод сканирующей электронной микроскопии позволяет оценить структуру и морфологию полученных образцов, для установления наиболее оптимального соотношения никеля и меди.

На рисунке 2 представлены СЭМ микрофотографии образцов Ni:Cu сплава при различных соотношениях. На рисунках 3–5 представлены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии образцов пористого никеля, полученных из Ni и Cu при различных соотношениях никеля и меди. Полученный сплав подвергли механической полировке (шлифовке) для подтверждения отсутствия пор на поверхности и в приповерхностном слое сплава.

Как видно из снимков сканирующей электронной микроскопии поверхность полученных сплавов имеет достаточно однородную структуру без видимых пор и дефектов на поверхности и в приповерхностном слое. Анализ шероховатости поверхности после механической обработки показывает, что сплав с соотношением Ni:Cu 60:40 имеет на поверхности больше число дефектов в сравнении со сплавами 90:10 и 80:20. Это объясняется тем, что медь по шкале Мооса имеет значение твердости равно 3,0, в свою очередь твердость никеля по той же шкале составляет 4,0. В составе данного сплава содержание меди 40%, поэтому данный образец подвергся большим изменениям при механическом воздействии.

Анализ СЭМ снимков показывает, что соотношение никеля и меди в составе исходного сплава Ni:Cu оказывает значительное влияние на структуру и морфологию пористого никеля после селективного электрохимического травления. Сопоставление СЭМ снимков показывает, что увеличение содержания меди в сплаве приводит к образованию более пористой структуры. В качестве параметра сопоставления был взят диаметр видимых пор (каналов) на поверхности образцов. Таким образом, установлено что для соотношения 90:10 диаметр пор составляет 84-96 нм, для соотношения 80:20 – 1,2-1,3 мкм, для соотношения 60:40 диаметр пор 1,8-2,0 мкм. Образец пористого никеля, полученного при соотношении 60:40 представляет собой структуру подобную губке, в которой распределение пор и каналов является равномерным. Наличие большого числа пор и каналов обеспечивает высокую удельную поверхность и, как следствие, доступная площадь увели-

чивается. Однако, дальнейшее увеличение меди в составе сплава будет иметь отрицательный эффект, ввиду того что толщина стенок каркаса будет недостаточной для придания нужной прочности. И дальнейшее увеличение содержания меди в сплаве приведет к тому, что образец не будет сохранять объемную каркасную структуру.

Как показали результаты сканирующей электронной микроскопии образец пористого никеля, полученный при соотношении Ni:Cu 60:40 имеет наиболее развитую структуру с большим содержанием пор. Был проведен анализ удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) для данного образца. Результаты анализа по однократному БЭТ показали, что значение удельной поверхности составляет 0,422 м²/г. По разным результатам значение удельной поверхности для никелевой пены (или пористой никелевой бумаги – «porous nickel paper») составляет 0,02 – 0,5 м²/г [25, 26]. Таким образом, сравнение с аналогичными работами показывает, что показатель удельной поверхности полученного образца пористого никеля имеет сопоставимые значения.

Также для установления чистоты полученного образца пористого никеля был проведен энергодисперсионный анализ (EDAX-анализ), показывающий элементный состав материала. На рисунке 6 представлен EDAX-спектр образца пористого никеля из Ni:Cu 60:40.

Как видно по результатам энергодисперсионного анализа образец полностью состоит из чистого никеля. Отсутствие пиков показывает полное удаление меди из состава сплава.

Многочисленные примеры селективного травления были опубликованы в литературе, также был предложен механизм, который объясняет образование пор в результате травления [27-30]. В работах [31, 32] авторы представили модель селек-

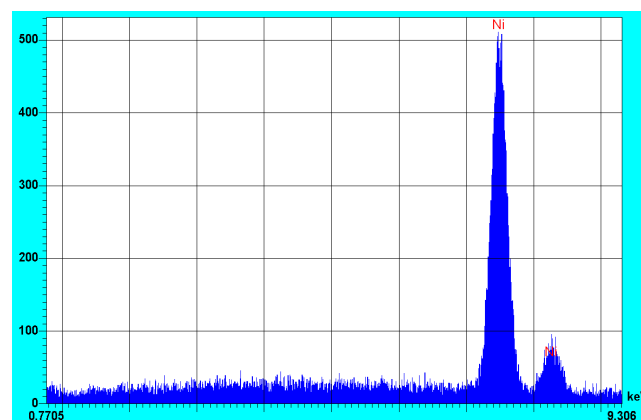


Рис. 6. EDAX-спектр образца пористого никеля из Ni:Cu при соотношении 60:40.

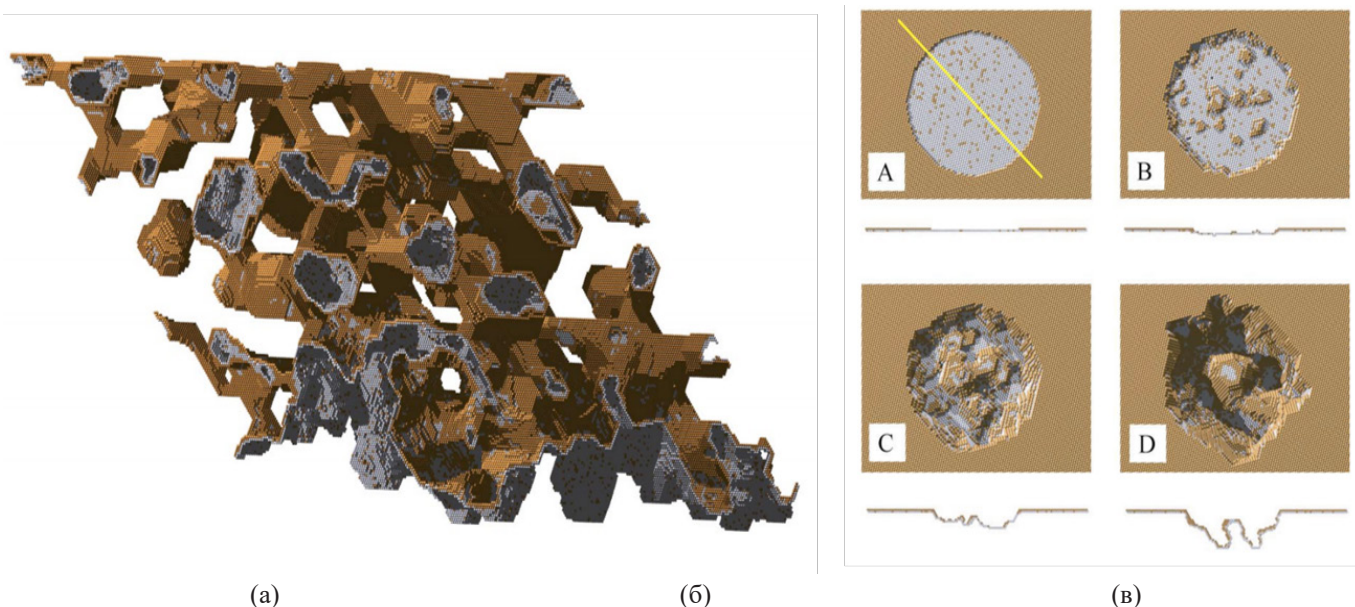


Рис. 7. (а) Модель нанопористого золота; б) моделирование эволюции искусственной поры в Au:Ag – 10:90 [32].

тивного растворения, включающую кинетику растворения, поверхностную диффузию и массоперенос через объем сплава и электролита. Авторы считают, что стадия, определяющая морфологию образца, ограничена областью раздела фаз между сплавом и электролитом, поскольку массоперенос через объем растущей фазы (электролит) всегда оказывает стабилизирующее влияние, а массоперенос через объем растворяющейся фазы является слишком медленным, чтобы иметь значительное влияние. Для подтверждения данной идеи авторы разработали кинетическую модель Монте-Карло для моделирования селективного растворения бинарного сплава на примере Ag-Au, включающая растворение серебра. На рисунке 7 показана смоделированная пористая структура с шириной связки 2-5 нм.

Результаты моделирования морфологии нанопор при динамическом поведении тока растворения в зависимости от перенапряжения, коррелируют с экспериментальными данными взятыми для сравнения. Характерной особенностью растворения сплава является то, что по мере увеличения перенапряжения (обычно со скоростью порядка мВ/с) ток растворения ионов из сплава остается на низком уровне.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что метод электрохимического селективного травления меди из сплава Ni/Cu приводит к образованию пористых каркасных структур никеля. Исследованы структура и морфология пористых

каркасных структур никеля, полученных методами селективного электрохимического травления из сплава Ni/Cu. Установлено, что увеличение содержания меди в составе сплава приводит к образованию структур с более развитой морфологией и, как следствие, высокой удельной поверхностью.

Литература

- [1]. Bryce C.T., Stephen A.S. III. Nanoporous metal foams // *Angewandte Chemie. International Edition*. – 2010. – Vol. 49, № 27. – P. 4544-4565.
- [2]. Duan G., Cai W., Li Y. Transferable ordered Ni hollow sphere arrays induced by electrodeposition on colloidal monolayer // *J. Phys. Chem. B* – 2006. – Vol. 110, №. 14. – P. 7184-7188.
- [3]. Perekrestov V.I. Self-organization of copper nanosystems under Volmer–Weber conditions during quasi-equilibrium condensation // *Physica B*. – 2013. – Vol. 411. – P. 140-148.
- [4]. Li M. Fabrication of nanoporous copper ribbons by dealloying of Al-Cu alloys // *J. Porous Mater.* – 2012. – V. 19, № 5. – P. 791-796.
- [5]. Chazalviel J.-N. Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding // *Materials Science and Engineering*. – 2000. – Vol. 69. – P.1-10.
- [6]. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafers // *Applied Physical Letters* – 1990. – Vol. 57, № 10. – P.1046-1048.

- [7]. Erlebacher J., Aziz M. J., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying // *Nature*. – 2001. – Vol. 410, № 6827. – P. 450-453.
- [8]. Ding Y. and Erlebacher J. Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125, № 26. – P. 7772-7773.
- [9]. Hakamada M., Nakano H., Furukawa T., Takahashi M., and Mabuchi M. Hydrogen storage properties of nanoporous palladium fabricated by dealloying // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, № 2. – P. 868-873.
- [10]. Zhang Q. and Zhang Z. On the electrochemical dealloying of Al-based alloys in a NaCl aqueous solution // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12, № 7. – P. 1453-1472.
- [11]. Chang J.-K., Hsu S.-N., Sun I.-W., and Tsai W.-T. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, № 5. – P. 1371-1376.
- [12]. Wu C.M., Fan C.Y., Sun I.W., Tsai W.T. and Chang J.K. Improved pseudocapacitive performance and cycle life of cobalt hydroxide on an electrochemically derived nano-porous Ni framework // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, № 18. – P. 7828-7834.
- [13]. Nikiforova T.G., Savel'Eva T.V., and Datskevich O.A. Catalytic activity of electrolytic palladium deposits on porous nickel substrates // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 84, № 8. – P. 1347-1353.
- [14]. Koboski K.R., Nelsen E.F. and Hampton J.R. Hydrogen evolution reaction measurements of dealloyed porous NiCu // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol. 8, № 1. – Article 528.
- [15]. Erlebacher J. An atomistic description of dealloying: porosity evolution, the critical potential, and rate-limiting behavior // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151, № 10. – P. C614– C626.
- [16]. Chang J.-K., Hsu S.-N., Sun I.-W., Tsai W.-T. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112, № 5. – P. 1371–1376, 2008.
- [17]. Chang Jeng-Kuei, Hsu Shih-Hsun, Sun I-Wen, Tsai Wen-Ta. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112(5). – P. 1371-1376.
- [18]. Zhang J., Bian H., Li Z., Tsang C.K., Lee C., Cheng H., Shu S., Yang Yang L., Lu J. Electrochemical dealloying using pulsed voltage waveforms and its application for supercapacitor electrodes // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 257. – P. 374-379.
- [19]. Sun L., Chien CL., Searson P.C. Fabrication of nanoporous nickel by electrochemical dealloying // *Chem. Mater*. – 2004. – Vol. 16. – P. 3125-3129.
- [20]. Sechi E., Vacca A., Mascia M., Palmas S. Nickel-based nanoporous electrodes for water treatment // *Chemical Engineering Transactions*. – 2016. – Vol. 47. – P. 97-102.
- [21]. Benjamin E. Peecher and Jennifer R. Hampton. Dealloying behavior of NiCo and NiCoCu thin films // *International Journal of Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 2016, Article ID 2935035, 10 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/2935035>
- [22]. Xian He Meng, Chu Bin Wan, Su Ye Yu, Xiao Ping Jiang, Xin Ju. Nickel/Porous Carbon Composite Derived from Bimetallic MOFs for Electrical Double-Layer Supercapacitor Application // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2018. – Vol. 13. – P. 8179-8188.
- [23]. Chao Teng, Jie He, Lili Zhu, Lianbing Ren, Jiwei Chen, Mei Hong and Yong Wang. Fabrication and Characterization of Monodisperse Magnetic Porous Nickel Microspheres as Novel Catalysts // *Nanoscale Research Letters*. – 2015. – Vol. 10. – P. 384-395.
- [24]. Chihiro Hiraiwa. Application of Ni Porous Metal to Solid Oxide Fuel Cells // *Sci. Technical Review*. – 2016. – Vol. 83. – P. 59-65.
- [25]. Michał Grdeń, Mohammad Alsabet, Gregory Jerkiewicz. Surface Science and Electrochemical Analysis of Nickel Foams // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – Vol. 4(6). – P. 3012-3021.
- [26]. *Materials and Technologies for Energy Efficiency* / Ed. A. Mendez-Vila, Brown Waler Press, 2015. – 277 p.
- [27]. Ding Yi, Y-J. Kim, and Jonah Erlebacher. Nanoporous gold leaf: “Ancient technology”/ advanced material // *Advanced Materials*. – 2004. – Vol. 16, № 21. – P. 1897-1900.
- [28]. Senior N.A., and Newman R.C. Synthesis of tough nanoporous metals by controlled electrolytic dealloying // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17, № 9. – P. 2311-2326.
- [29]. Pickering H.W., and Wagner C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1967. – Vol. 114, № 7. – P. 698-706.

- [30]. Katagiri A., and Nakata M. Preparation of a High Surface Area Nickel Electrode by Alloying and Dealloying in a $ZnCl_2$ NaCl Melt // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150, № 9. – P. C585-C590.
- [31]. Forty A.J. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding // *Nature*. – 1979. – Vol. 282(5739). – P. 597 – 603.
- [32]. Erlebacher J., Aziz M.J., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. Evolution of nanoporosity in dealloying // *Nature*. – 2001. – Vol. 410(6827). – P. 450-3.

Кеуекті никельді Ni/Cu құймасынан селективті электрохимиялық өңдеу әдісімен алу

М.Т. Артыкбаева^{1,2*}, М.А. Елеуов^{2,3}, Г.Т. Смагулова^{1,2}, Р.Е. Бейсенов^{2,3}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Әл-Фараби даңғылы 71, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Богенбай батыр 172, Алматы, Қазақстан

³Satbayev University, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Қазіргі уақытта өткізгіш материалдардан және жартылай өткізгіштерден кеуекті қаңқа наноқұрылымдарын алу нанотехнологияның маңызды саласы болып табылады. Кеуекті металл конструкциялары төмен масса тығыздығы, жоғары беті және жоғары механикалық беріктігі сияқты пайдалы көптеген физикалық қасиеттердің арқасында технологиялық қызығушылық тудырады. Кеуекті материалдар электр, жылу, оптикалық немесе реактивтік қасиеттерді жақсартуға мүмкіндік береді, бұл көптеген мүмкін қосымшаларға әкеледі. Нанокеуекті материалдардың ион алмасу, бөлу, катализ, датчиктер, биологиялық молекулалық оқшаулау және тазалау сияқты түрлі салаларда қолдануға әкелетін бірегей беті, құрылымдық және көлемдік қасиеттері бар. Жұмыста Ni/Cu қорытпасынан селективті электрохимиялық ерту әдісімен кеуекті никельді құрылымдарды алу әдістері жасалды. Бастапқы компоненттердің (никель мен мысның) электрохимиялық өңдеу арқылы алынған кеуекті никельдің морфологиясына әсерін анықтау үшін Ni:Cu – 90:10, 80:20 және 60:40 көрсеткіштері бойынша зерттелді. Түпнұсқа қорытпаның құрамында никель мен мысның кеуекті никель құрылымы мен морфологиясына әсер ететіндігі анықталды. Кеуекті ни-

кельдің алынған құрылымы мен морфологиясын зерттеу үшін сканерлеуші электронды (растрлі) микроскопиясы және төмен температуралық азот адсорбция әдісі (BET әдісі) сияқты заманауи талдау әдістері пайдаланылды.

Production of porous nickel from Ni/Cu alloy by selective electrochemical etching

М.Т. Artykbaeva^{1,2*}, М.А. Eleuov^{2,3}, Г.Т. Smagulova^{1,2}, R.E. Beisenov^{2,3}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

³Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

Abstract

Currently, obtaining porous frame nanostructures from conductive materials and semiconductors is an important area of nanotechnology. Porous metal structures are of growing technological interest because of the many beneficial physical properties such as low mass density, high surface area, and high mechanical strength. Porous materials also have the potential to improve electrical, thermal, optical, or reactive properties, which leads to many possible applications. Nanoporous materials have unique surface, structural, and bulk properties, leading to applications in various fields, such as ion exchange, separation, catalysis, sensors, biological molecular isolation, and purification. The work has developed methods for obtaining porous nickel frame structures by the method of selective electrochemical etching from Ni/Cu alloy. To determine the effect of the ratio of the starting components (nickel and copper) on the morphology of porous nickel after electrochemical etching, the alloys were investigated in the following ratios Ni:Cu – 90:10, 80:20, and 60:40. It was found that the ratio of nickel and copper in the composition of the original alloy affects the structure and morphology of porous nickel. To study the structure and morphology of the obtained images of porous nickel, modern analysis methods were used, such as scanning electron (scanning) microscopy and the method of low-temperature nitrogen adsorption (BET method).