

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЗДУШНО ОКИСЛЕННОГО НИКЕЛЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»; chemistry@nnn.tstu.ru

Ключевые слова и фразы: гидроксид натрия; оксид никеля; циклическая вольтамперометрия.

Аннотация: Методом циклической вольтамперометрии изучено поведение оксидов никеля на воздушно окисленном никелевом электроде в концентрированных растворах гидроксида натрия. Показано, что при стационарном потенциале, с которого начинается съемка циклических вольтамперограмм, поверхность никеля по мере циклирования покрывается плотной пленкой $\text{Ni}(\text{OH})_2$, и все последующие электродные реакции ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$; $\text{Ni}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$) идут уже на ее поверхности. Это подтверждает двухэлектронный механизм процесса окисления Ni_3O_4 в Ni_2O_3 и восстановления Ni_2O_3 в Ni_3O_4 при значении коэффициента перехода, равном 0,5.

Введение

Электрохимическое поведение никеля в щелочных растворах представляет интерес, в связи с возможностью получения ультрадисперсных порошков его оксида. Как известно, никель устойчив в щелочных растворах благодаря переходу в пассивное состояние. Однако при наложении переменного тока на электролизер наблюдается интенсивное разрушение никелевого электрода в концентрированных растворах щелочей с образованием гелеобразных систем [1]. В работе [2] приведены результаты вольтамперного исследования поведения восстановленного никеля в щелочных растворах с концентрацией до 2 М. Согласно данным [2–4], пассивное состояние никеля в щелочных растворах обусловлено защитными свойствами пленки оксидов никеля, имеющих переменный состав по толщине слоя.

Для практических целей необходимы сведения об электрохимических свойствах окисленного никелевого электрода в более концентрированных растворах гидроксида натрия.

Целью данной работы было исследование электрохимического поведения окисленного никелевого электрода в растворах гидроксида натрия (до 10 М) методом циклической вольтамперометрии со скоростью сканирования потенциала от 20 до 200 мВ/с.

Экспериментальная часть

Циклические вольтамперные кривые (ЦВА) на стационарном дисковом никелевом микроэлектроде ($S = 0,031 \text{ см}^2$) получены с использованием установки СВА-1БМ и трехэлектродной электрохимической ячейки, выполненной из стекла

марки «Пирекс». Запись вольтамперограмм осуществляли на самопишущем потенциометре Н-37.

Перед измерениями ячейка промывалась раствором перманганата калия, дистиллированной водой, щавелевой кислотой, дистиллированной, бидистиллированной водой и исследуемым раствором. Растворы гидроксида натрия («ч.д.а.») готовили на бидистиллированной воде. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а вспомогательного – платиновый электрод.

Никелевые электроды перед установкой в электрохимическую ячейку полировали до зеркального блеска водной суспензией микроалмазного порошка на стеклянной пластинке. Подготовленный электрод обезжировали в растворе перманганата калия и промывали бидистиллированной водой, затем обрабатывали в растворе щавелевой кислоты и снова промывали бидистиллированной водой, ополаскивали рабочим раствором и помещали в электрохимическую ячейку. ЦВА снимались от стационарного потенциала воздушно окисленного никелевого электрода до потенциала выделения кислорода. Скорость сканирования потенциала устанавливали в пределах 20...200 мВ/с. Стабильный вид ЦВА получали после семи-десяти циклов сканирования (рис. 1). Причем, чем выше концентрация гидроксида натрия, тем быстрее достигалось стационарное состояние поверхности электрода.

Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода сравнения.

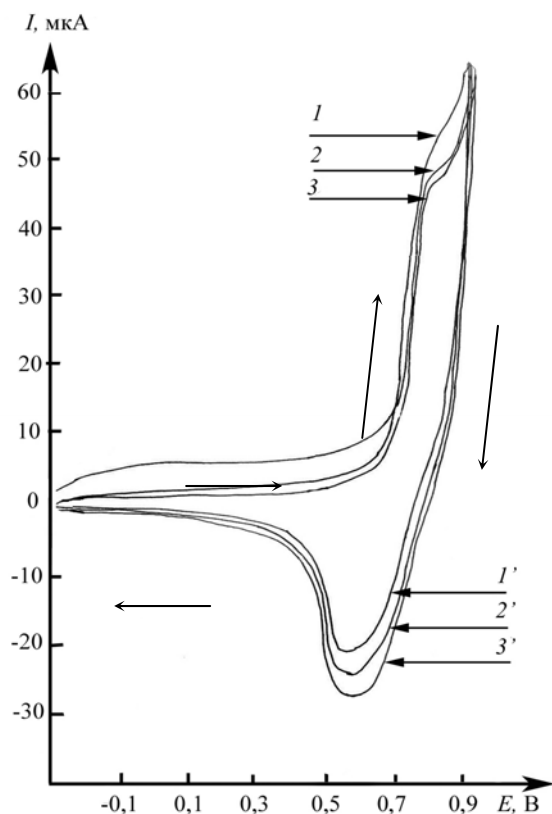
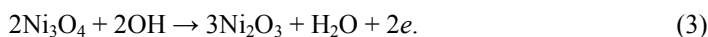
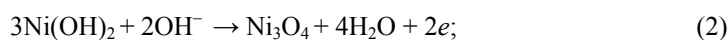
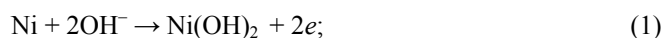


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые, снятые на никеле в 1 М растворе NaOH при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с:
I, 2, 3 – прямой ход; *I', 2', 3'* – обратный ход
(*I* – первый цикл; *2* – второй цикл; *3* – десятый цикл)

Результаты эксперимента и их обсуждение

На полученных нами циклических вольтамперных кривых наблюдаются волны и пики окисления оксидов никеля при прямом ходе поляризации в положительную сторону от стационарного потенциала и пики восстановления при обратном ходе поляризации. При снятии первого цикла вольтамперных кривых на воздушно окисленном никелевом электроде во всех исследуемых растворах гидроксида натрия наблюдаются две анодные волны, соответствующие различным степеням окисления никеля, и один катодный пик восстановления оксида никеля (см. рис. 1). Анализ этих кривых показывает, что при стационарном потенциале, с которого начинается съемка ЦВА, поверхность никеля по мере циклирования покрывается плотной пленкой $\text{Ni}(\text{OH})_2$, и все последующие реакции идут уже на ее поверхности.

Согласно диаграмме Пурбэ, на никелевом электроде в 1 М растворе NaOH сначала протекает реакция окисления никеля до гидроксида (1), а затем гидроксида никеля до Ni_3O_4 при достижении потенциала 0,058 В (2), после покрытия поверхности электрода пленкой оксида Ni_3O_4 происходит образование Ni_2O_3 (3):



Все реакции являются двухэлектронными.

Тафельский наклон поляризационной кривой (в координатах $E-\lg i$) для реакции окисления (3) близок к 0,059 В и не зависит от концентрации щелочи (рис. 2).

Этот факт подтверждает двухэлектронный механизм процесса окисления Ni_3O_4 в Ni_2O_3 при значении коэффициента перехода, равном 0,5.

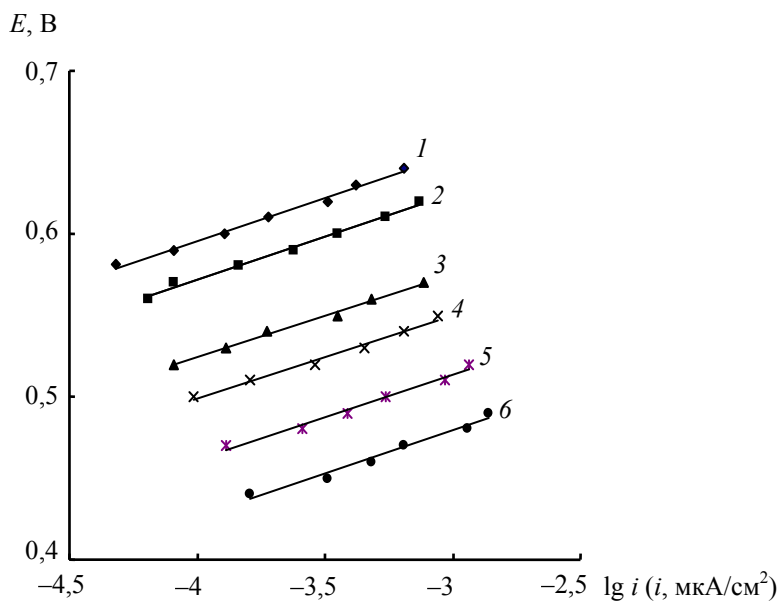
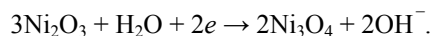


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые на никеле, снятые при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в растворах NaOH: 1 – 1 М; 2 – 2 М; 3 – 5 М; 4 – 7 М; 5 – 9 М; 6 – 10 М

С повышением концентрации гидроксида натрия в растворе происходит смещение обратимого электродного потенциала реакции перехода $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ в область менее положительных значений, что согласуется с диаграммой Пурбэ.

Зависимость ΔE от $\lg i$ для катодного процесса также имеет линейный вид с угловым коэффициентом $(dE/d \lg i)_{\text{pH}}$ близким к 0,059 мВ при заданном значении pH.

Соответственно на электроде при обратном направлении сканирования потенциала протекает катодная реакция



Увеличение скорости развертки потенциала для всех исследуемых концентраций приводит к возрастанию как анодного, так и катодного токов (рис. 3, а).

Характер зависимости высоты пиков восстановления оксидов никеля от скорости развертки потенциала для всех рассмотренных концентраций свидетельствует о фазовом характере процессов образования соответствующих оксидов и гидроксидов.

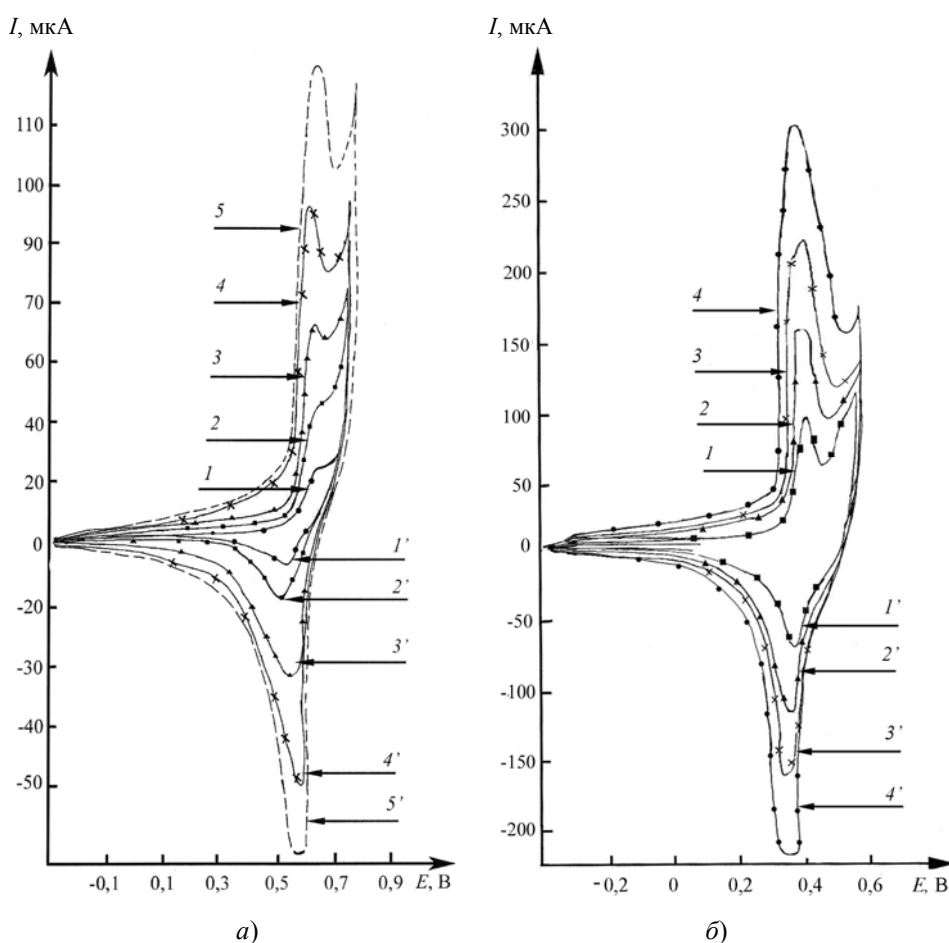


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые на никеле, снятые в 1 М (а) и 10 М (б) растворе NaOH при различных скоростях развертки потенциала, мВ/с:

а: 1, 1' – 5; 2, 2' – 20; 3, 3' – 50; 4, 4' – 100; 5, 5' – 200;

б: 1, 1' – 20; 2, 2' – 50; 3, 3' – 100; 4, 4' – 200

(1 – 4 – прямой ход; 1' – 4' – обратный ход)

Увеличение концентрации щелочи (см. рис. 3, *a*, *b*) приводит к росту токов анодного окисления и катодного восстановления оксидов никеля и к смещению стационарного потенциала в 10 М растворе NaOH до $-0,4$ В. В концентрированных растворах щелочи происходит формирование развитой окисленной поверхности электрода, приводящее к возрастанию токов.

Заключение

Анализ полученных циклических вольтамперных кривых показывает, что при стационарном потенциале, с которого начинается съемка ЦВА, поверхность никеля по мере циклирования покрывается плотной пленкой $\text{Ni}(\text{OH})_2$, и все последующие реакции образования и восстановления Ni_3O_4 и Ni_2O_3 идут уже на ее поверхности. Величины потенциалов, отвечающие началу роста анодных или катодных токов, отвечают значениям термодинамически обратимых потенциалов электродных реакций, согласно диаграмме Пурбэ. Увеличение концентрации гидроксида натрия от 1 до 10 М приводит к интенсификации процесса анодного образования оксида никеля (III) и его восстановления в Ni_3O_4 при сохранении двух-электронного механизма реакции с коэффициентом перехода, равным 0,5.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (грант РНП 2.1.1. 1635).

Список литературы

1. Коробочкин, В.В. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током промышленной частоты / В.В. Коробочкин // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2003. – № 1. – С. 23–24.
2. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей. 1. Влияние природы щелочи и плотности тока / Ф.И. Кукоз [и др.] // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 7. – С. 990–994.
3. Иванов, А.М. Исследование динамики фазовых превращений в оксидах на поверхности никелевого электрода в щелочном электролите / А.М. Иванов // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 10. – С. 1287–1292.
4. Поведение никеля в щелочи при поляризации синусоидальным и трапецидальными токами / Л.Ф. Прищепов [и др.] // Защита металлов. – 1980. – № 3. – С. 320–323.

Electro-Chemical Behavior of Air-Oxidized Nickel in Concentrated Soda Solutions

E.Yu. Nikiforova, A.B. Kilimnik

Department "Chemistry", TSTU; chemistry@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: caustic soda; cyclic voltammetry; nickel oxide.

Abstract: The paper studies the behavior of nickel oxides on air oxidized nickel electrode in concentrated soda solutions by method of cyclic voltammetry. It is shown, that at stationary potential with which shooting cyclic V/A graphics begins, the nickel surface is coated with dense film $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and as cycling goes all the subsequent

electrode responses ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$; $\text{Ni}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$) go already on the surface. It proves the two-electron mechanism of Ni_3O_4 oxidization into Ni_2O_3 and deoxidization of Ni_2O_3 into Ni_3O_4 when conversion factor value equals 0,5.

References

1. Korobochkin, V.V. Destruction of nickel and cadmium electrolysis by alternating current of industrial frequency / V.V. Korobochkin // *Izv. Tomsk. politehn. un-ta.* – 2003. – No. 1. – P. 23–24.
2. Behaviour of nickel by electrolysis in alkaline solution. 1. Influence nature of alkali and density of current / F.I. Kukoz [et al.] // *Elektrochimiya.* – 1971. – V. 7, – No. 7. – P. 990–994.
3. Ivanov, A.M. Investigation of dynamics conversion of phase in oxides on surface by nickel electrode in alkaline electrolyte / A.M. Ivanov // *Elektrochimiya.* – 1985. – V. 21, No. 10. – P. 1287–1292.
4. Behaviour of nickel in alkali by polarization of sinusoidal and trapezium currents / L.F. Prishchepov [et al.] // *Zashchita metallov.* – 1980. – No. 3. – P. 320–323.

Elektrochemisches Verhalten des luftoxidierten Nickels in den konzentrierten Lösungen des Natriumhydroxides

Zusammenfassung: Durch die Methode der Voltamperometrie ist das Verhalten der Nickeloxyde auf der luftoxidierten Nickelelektrode in den konzentrierten Lösungen des Natriumhydroxides erlernt. Es ist gezeigt, daß bei dem stationären Potential, mit dem die Aufnahme der zyklischen Voltamperogrammen beginnt, wird die Nickeloberfläche mit der dichten Folie $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bedeckt und alle danachfolgende Elektrodenreaktionen ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$; $\text{Ni}_3 \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$) verlaufen schon auf ihrer Oberfläche. Das bestätigt das Zweielektronenmechanismus des Prozesses der Oxidierung Ni_3O_4 in Ni_2O_3 und der Reduktion Ni_2O_3 in Ni_3O_4 bei dem Wert des Übergangskoeffizienten gleich 0,5.

Comportement électrochimique du nickel acidé par air dans les solutions concentrées d'hydroacide de nickel

Résumé: Par la méthode de la voltampérométrie est étudié le comportement des acides de nickel sur un électrode oxydé par air dans les solutions concentrées d'hydroacide de nickel. Est montré que lors du potentiel stationnaire par lequel commence la prise des volt-programmes cycliques, la surface du nickel se recouvre d'un fin film $\text{Ni}(\text{OH})_2$ au mesure de cyclage, et toutes les autres réactions d'électrode ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{O}_4$; $\text{Ni}_3 \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$) ont lieu sur sa surface. Cela affirme le mécanisme à deux électrons du processus de l'oxydation Ni_3O_4 en Ni_2O_3 et de la régénération Ni_2O_3 en Ni_3O_4 avec les grandeurs du coefficient de la transition égal à 0,5.

Авторы: *Никифорова Елена Юрьевна* – аспирант кафедры «Химия»; *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия» ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия» ГОУ ВПО «ТГТУ».