

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ НА СИНУСОИДАЛЬНОМ ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

И.В. Гладышева, Е.Ю. Острожкова

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

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** гидроксид калия; переменный ток; препаративный синтез; циклические вольтамперные кривые; электродный процесс.

**Аннотация:** Проведено исследование электрохимического поведения никеля в растворе гидроксида калия при наложении синусоидального переменного тока. Показано, что степень окисления никеля в получаемых оксидах зависит от температуры и частоты переменного тока.

---

### Введение

Переменный ток находит широкое применение в различных областях производства [1], однако, закономерности процессов, протекающих в условиях наложения переменного тока, сложны и малоизучены.

Известно, что никелевый электрод в щелочных растворах пассивируется благодаря образованию на поверхности плотного слоя оксидов никеля. Состав поверхностных оксидов переменный. Имеются доказательства, что в процессе электролиза возникает оксид четырехвалентного никеля, который выступает в качестве окислительного агента [2].

Установлено [3, 4], что разрушение никеля связано с превращением в твердой фазе оксидов при потенциалах, лежащих до начала выделения кислорода.

Данная статья посвящена изучению влияния температуры и частоты переменного тока на электрохимическое поведение никеля в растворе гидроксида калия.

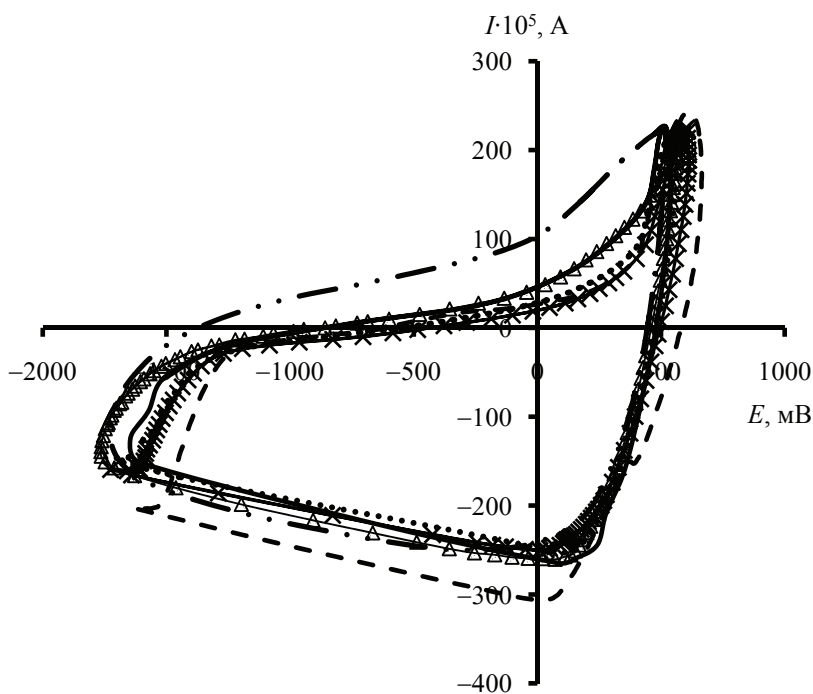
### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились по методике [5, 6]. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на синусоидальном токе сняты на стационарном никелевом микроэлектроде с использованием генератора ГЗ-118, потенциостата ЕР-22, модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB». Запись вольтамперограмм осуществляли с помощью персонального компьютера. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод. В экспериментах использован химически чистый КОН с концентрацией 10 М. Скорость сканирования потенциала устанавливали в пределах 0,01...500 В/с. Температура раствора в ячейке задавалась от 25 до 90 °С и поддерживалась с точностью  $\pm 0,5$  °С. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода сравнения.

Для электрохимического получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля была сконструирована установка, позволяющая варьировать частоту переменного синусоидального тока в пределах от 10 до 500 Гц. Электроды изготавливали из никеля марки Н-0 в виде прямоугольных пластин с рабочей площадью поверхности  $1 \text{ см}^2$ . Электролиз проводили в стеклянной термостатируемой ячейке объемом 200 мл. Электроды и термометр закреплялись во фторопластовой крышке. Постоянная температура раствора в ячейке поддерживалась при помощи термостата с точностью  $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Частота переменного синусоидального тока задавалась генератором FG-515, усилителем Vieta W220. Скорость разрушения никеля определялась весовым методом по убыли массы электродов в единицу времени с единицы площади.

Осцилограммы, полученные на никелевом электроде в 10 М КОН при различных частотах синусоидального тока и температурах водного раствора показаны на рис. 1.

Области потенциалов и токов, соответствующие образованию тех или иных оксидов никеля в соответствии с диаграммой Пурбэ, определяются по характерным изменениям вида кривых. Анализ вольтамперограмм (см. таблицу) показывает, что первое изменение хода кривой ( $E_1 = -618 \text{ мВ}$ ) соответствует образованию  $\text{HNiO}_2$  и наблюдается при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  на частоте 10...30 Гц. С ростом температуры этот диапазон частот увеличивается и составляет 10...70 Гц при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Второй участок на кривых соответствует образованию трехвалентных соединений никеля –  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  или  $\text{NiOOH}$  ( $E_2 = 392 \text{ мВ}$ ). Максимально достигаемый анодный потенциал ( $E_3$ ) отвечает образованию  $\text{NiO}_2$ .



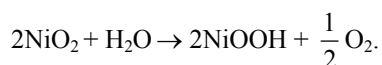
**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы, снятые на никелевом электроде (среднеквадратичная плотность синусоидального тока  $0,5 \text{ А/см}^2$ ) при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  в 10 М растворе КОН, при различных частотах переменного тока, Гц:  
 - - - - - 10 (1); -×- 30 (2); ..... 50 (3); — 90 (4);  
 ▲ 200 (5); -·- 500 (6)

**Зависимость величин электродного потенциала  $E$  и тока  $I$  от частоты переменного тока при 25 °С в 10 М КОН**

Частота, Гц	$E_1$ , мВ	$E_2$ , мВ	$E_3$ , мВ	$I_1 \cdot 10^5$ , А	$I_2 \cdot 10^5$ , А	$I_3 \cdot 10^5$ , А
10	-618,73	392,51	580,95	-0,45	76,02	234,90
20	-597,10	394,50	582,06	-1,00	71,07	203,63
30	-584,40	436,78	583,92	-5,66	93,46	218,55
40		417,63	554,29		93,45	219,60
50		413,63	526,64		96,67	216,35
90			505,15			224,48
100			553,46			223,90
150			526,49			220,00
200			549,97			219,75
300			521,84			218,12
500			479,51			219,10

Примечание:  $E_1$  – потенциал образования  $\text{HNiO}_2^-$ ;  $E_2$  – потенциал образования  $\text{NiOOH}$ ;  $E_3$  – максимально достигаемый анодный потенциал образования  $\text{NiO}_2$ .

Электрохимическое образование высшего оксида никеля наблюдается во всем диапазоне частот при температуре 25...40 °С. Однако  $\text{NiO}_2$  неустойчив и медленно химически распадается с образованием трехвалентных соединений никеля и кислорода



С ростом температуры максимально достигаемый анодный потенциал  $E_3$ , отвечающий за существование трехвалентных соединений никеля, равен 450 мВ.

На рисунке 2 представлены ЦВА при частоте тока 30 Гц и различных температурах. При температуре, равной 25 и 40 °С, максимальное значение потенциала смещено в анодную область, при этом образуется пленка оксида никеля с большим электрическим сопротивлением.

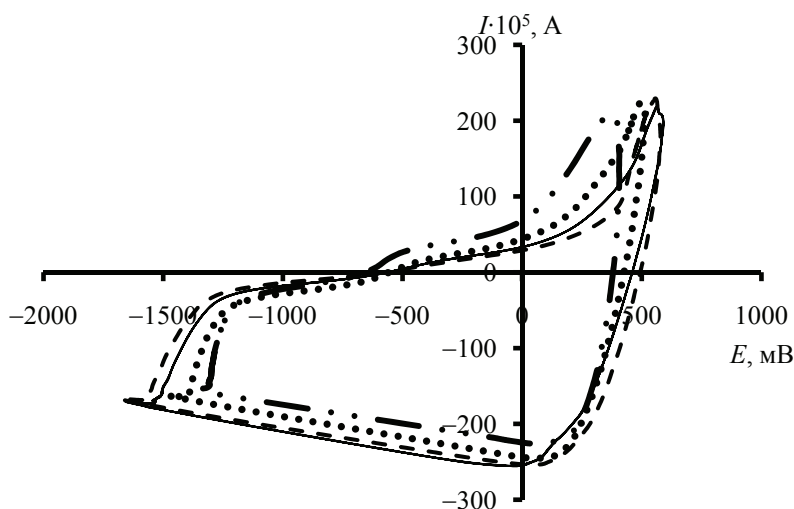


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, снятые на никелевом электроде при среднеквадратичной плотности синусоидального тока  $0,5 \text{ A/cm}^2$  в 10 М растворе КОН при частоте тока 30 Гц и различных температурах, °С: - - - - 25 (1); — — — — 40 (2); ..... 60 (3); — · — · — 90 (4)

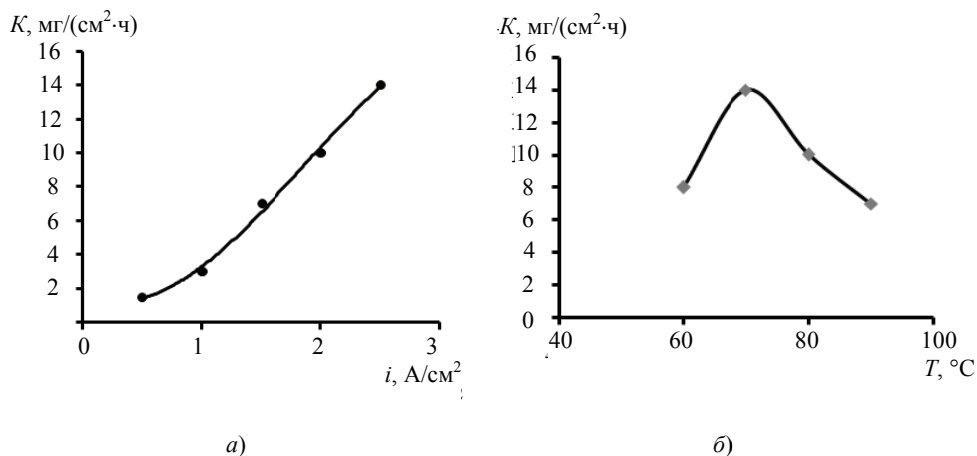
При повышении температуры максимально достигаемый анодный потенциал смещен в отрицательную сторону (см. рис. 2, кривые 3, 4), а на поверхности образуются более рыхлые оксидные слои, которые легко механически удаляются водородом.

Таким образом, в исследуемом растворе КОН при температурах 25 и 40 °С образуется высший оксид никеля NiO<sub>2</sub>, который химически распадается с образованием трехвалентных соединений никеля и кислорода. С ростом температуры электрохимическое окисление никеля приводит к образованию NiOOH во всем диапазоне частот.

Как было установлено ранее [5], никелевый электрод интенсивно разрушается в концентрированных растворах гидроксида натрия. Изучение влияния температуры и плотности тока на скорость расхода никелевого электрода проводилось в 10 М растворе гидроксида калия. Исследования проводились при плотности тока 0,1...3,5 А/см<sup>2</sup> (рис. 3, а). Использование плотности тока ниже 0,1 А/см<sup>2</sup> с технологической точки зрения не имеет смысла, так как скорость расхода никеля очень мала. При увеличении плотности тока, при прочих равных условиях, скорость расхода никелевых электродов увеличивается. В результате синтеза электроды покрываются оксидной пленкой темного цвета, которая в ходе опыта постепенно чернеет. Образовавшаяся суспензия равномерно распределяется по всему объему ячейки. После одной минуты электролиза на дне ячейки можно заметить слой осевшего ультрамикродисперсного порошка оксида никеля черного цвета.

Температура раствора гидроксида калия оказывает существенное влияние на скорость образования ультрамикродисперсного порошка оксида никеля. Минимальная температура электролиза обуславливалась возможностью охлаждения электрохимической ячейки при работе на больших плотностях тока. Максимальная температура ограничивалась приближением к температуре кипения раствора, при которой наблюдалось интенсивное испарение воды. Это приводило к увеличению концентрации электролита, уменьшению рабочей поверхности электрода, росту плотности тока и сильным колебаниям тока в цепи.

С ростом температуры гидроксида калия скорость расхода никелевых электродов увеличивается, однако, эта зависимость имеет экстремальный характер (рис. 3, б). По-видимому, это связано с тем, что при высоких температурах происходит увеличение сцепления оксидов с поверхностью никелевого электрода.



**Рис. 3. Влияние на скорость расхода никелевого электрода в 10 М растворе гидроксида калия:**  
а – плотности тока; б – температуры раствора электролита

Таким образом, в зависимости от температуры раствора гидроксида калия меняется характер образующихся оксидов, а также скорость разрушения никелевого электрода. Максимальная скорость расхода никелевого электрода наблюдается при 70 °С.

*Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.*

#### *Список литературы*

1. Никифорова, Е.Ю. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009 – Т. 15, № 3. – С. 604–615.
2. Томилов, А.П. Электроды с активным покрытием, образующимся в процессе электролиза / А.П. Томилов, Г.Ф. Шайдулина // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Электрохимия. – 1993. – № 3. – С. 29–44.
3. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей. I. Влияние природы щелочи и плотности тока / Ф.И. Кукоз [и др.] // Электрохимия. – 1971. – № 7. – С. 990–994.
4. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей, кулонометрические и потенциодинамические измерения / Ю.Д. Кудрявцев [и др.] // Электрохимия. – 1976. – № 6. – С. 1362–1368.
5. Килимник, А.Б. Установка для изучения электродных процессов на синусоидальном переменном токе / А.Б. Килимник, Е.Ю. Никифорова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2010. – Т. 16, № 1. – С. 74–79.
6. Никифорова, Е.Ю. Электрохимическое поведение воздушноокисленного никеля в концентрированных растворах гидроксида натрия / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15, № 1. – С. 147–153.

---

## **Influence of the Temperature on Electrochemical Behavior of Nickel in Potassium Hydroxide on Sinusoidal Alternating Current**

**I.V. Gladysheva, E.Yu. Ostrozhkova**

*Department “Chemistry”, TSTU;  
chemistry@nnn.tstu.ru*

**Key words and phrases:** alternating current; cyclic current-voltage curves; electrode process; potassium hydroxide; preparative synthesis.

**Abstract:** The paper presents the study of the electrochemical behavior of nickel in the imposition of a sinusoidal alternating current. It is shown that the oxidation state of nickel in the obtained oxides depends on the temperature and frequency of the alternating current.

**Einfluß der Temperatur auf das elektrochemische Benehmen  
des Nickels in der Lösung des Kaliumhydroxides  
am sinusförmigen Wechselstrom**

**Zusammenfassung:** Es ist die Untersuchung des elektrochemischen Benehmen des Nickels in der Lösung des Kaliumhydroxides bei dem Auflegen des sinusförmigen Wechselstromes durchgeführt. Es ist gezeigt, daß der Oxidationsgrad des Nickels in den erhaltenden Oxiden von der Temperatur und von der Frequenz des Wechselstromes abhängt.

---

**Influence de la température sur le comportement électrochimique  
du nickel dans la solution de l'hydroxide de potassium  
sur le courant alternatif sinusoïdal**

**Résumé:** Est étudié le comportement électrochimique du nickel dans la solution de l'hydroxide de potassium lors de l'application du courant alternatif sinusoïdal. Est montré que le degré de l'oxydation du nickel dans les oxides reçus dépend de la température et de la fréquence du courant alternative.

---

**Авторы:** *Гладышева Ирина Владимировна* – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия»; *Острожкова Елена Юрьевна* – кандидат технических наук, младший научный сотрудник кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---