

УДК 541.138

**СИНТЕЗ СМЕСЕЙ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ  
ОКСИДОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА НА ПЕРЕМЕННОМ  
СИНУСОИДАЛЬНОМ ТОКЕ**

**А.Б. Килимник, Е.Ю. Никифорова**

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

**Ключевые слова и фразы:** гидроксид натрия; оксид железа; оксид никеля; переменный синусоидальный ток.

**Аннотация:** Исследован процесс получения смесей нанодисперсных порошков оксидов никеля и железа электролизом на переменном синусоидальном токе. Получены зависимости процентного содержания железа и никеля в смеси катализатора от соотношения площадей поверхностей металлических электродов. Показана возможность синтеза смесей нанодисперсных порошков оксидов никеля и железа заданного состава.

---

**Введение**

В последние годы большой интерес вызывают процессы синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов триады железа, используемые в производстве углеродных наноматериалов в качестве предкурсоров катализатора. Существует огромное количество методов получения этих оксидов, базирующихся на газофазном, плазмохимическом, термическом и других процессах. Наиболее хорошо изученными являются химические методы, основанные на осаждении из растворов солей и последующим гидролизом, позволяющие получать гидратированные оксиды металлов в виде гелей, обладающие высокой дисперсностью и развитой пористой структурой [1]. Однако эти способы отличаются значительными выбросами в атмосферу загрязняющих веществ. Из химических методов получения порошков оксидов металлов наиболее экологически безопасным и чистым является электрохимический способ синтеза порошков на переменном синусоидальном токе. Дополнительным преимуществом данного способа является возможность регулирования параметров процесса электролиза. Кроме того, применение электрохимического метода синтеза на переменном токе позволяет получать нанодисперсные порошки оксидов металлов с заданными свойствами и составом.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов**

Электрохимическое получение нанодисперсных порошков оксидов никеля и железа осуществлялось в щелочном электролите при наложении переменного синусоидального тока на железные или никелевые электроды по методике, описанной в работах [1–3].

Скорость образования нанодисперсных порошков оксида никеля и железа зависит от концентрации и температуры гидроксида натрия, плотности и частоты

переменного синусоидального тока. Ранее нами было установлено, что максимальная скорость получения нанодисперсного порошка оксида никеля наблюдается в 17 М растворе гидроксида натрия, при плотности переменного синусоидального тока  $2,5 \text{ А/см}^2$ , частоте 20 Гц и температуре 343 К [2, 3]. Этим же режимом соответствует и максимальная скорость получения порошка оксида железа.

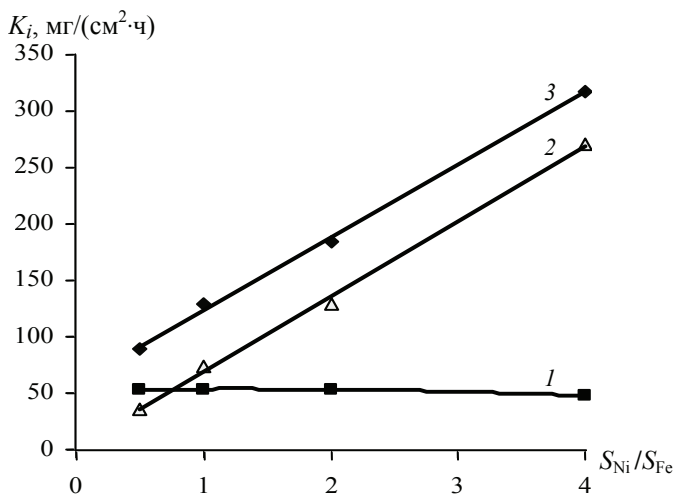
Полученные нами результаты препаративного синтеза смесей нанодисперсных порошков оксидов никеля и железа приведены в таблице.

Из полученных нами данных следует, что применение в электролизере комбинации электродов из различных материалов приводит к резкому увеличению скорости их разрушения, особенно железного электрода (скорость его разрушения возрастает в 12 раз). Результаты наших экспериментов были использованы при осуществлении синтеза смесей оксидов никеля и железа. Для осуществления выбора соотношения площадей поверхностей электродов с целью синтеза смеси нанодисперсных порошков никеля и железа в расчете на чистые металлы были построены зависимости скорости разрушения никелевых и железных электродов при одновременной их установке в электролизер (рис. 1–3).

#### Содержание никеля и железа в смеси нанодисперсных порошков

$S_{\text{Ni}}/S_{\text{Fe}}$	$K_{\text{Ni}}$ , мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	$K_{\text{Fe}}$ , мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	$\Sigma K_{i_j}$ , мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	Ni, %	Fe, %
0,5	54	36	90	60	40
1,0	54	75	129	42	58
2,0	54	130	184	29	71
4,0	48	270	318	15	85

Примечание: Условия синтеза:  $T = 343 \text{ К}$ ,  $S_{\text{Ni}} = 4 \text{ см}^2$ ,  $i = 2,5 \text{ А/см}^2$ .



**Рис. 1. Зависимости скорости разрушения никеля и железа от соотношения площадей поверхности электродов:**

1 – никелевый электрод; 2 – железный электрод; 3 – суммарная скорость разрушения электродов

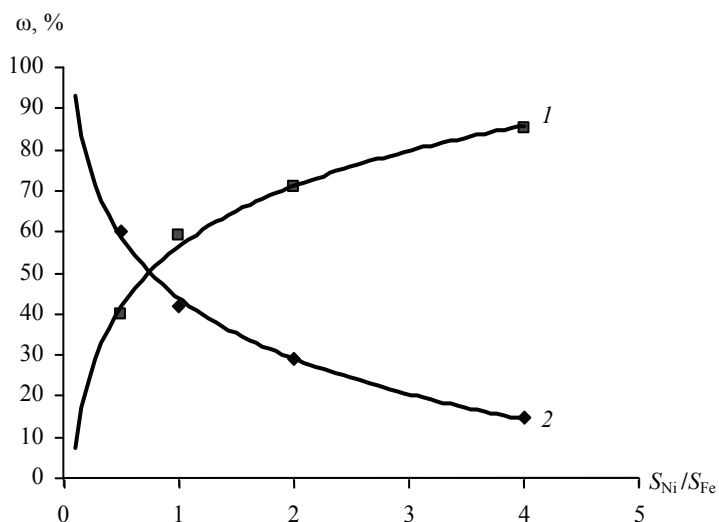


Рис. 2. Кривые зависимости содержания железа (1) и никеля (2) в смеси от соотношения площадей поверхности электродов

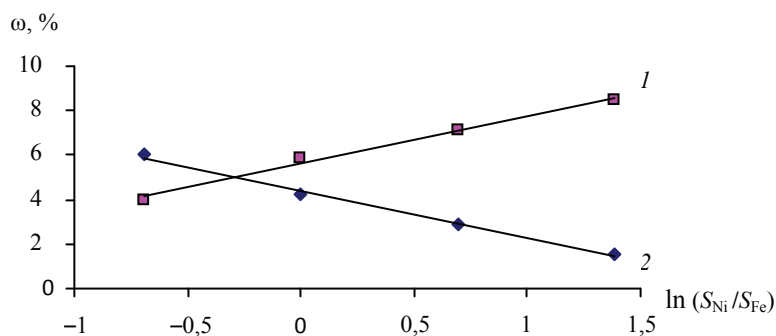


Рис. 3. Полулогарфмические анаморфозы зависимостей содержания железа (1) и никеля (2) в смеси от соотношения площадей поверхности электродов

Обращает на себя внимание практически не зависящая от соотношения площадей поверхности электродов скорость разрушения никеля (см. прямая 1, рис. 1).

Аппроксимационное уравнение для этого случая имеет вид

$$K_1 = -1,7739(S_{Ni}/S_{Fe}) + 55,826.$$

Скорость разрушения железного электрода (см. прямая 2, рис. 1) линейно зависит от соотношения площадей никеля и железа ( $R^2 = 0,9979$ )

$$K_2 = 66,07(S_{Ni}/S_{Fe}) + 3,8696.$$

Зависимость суммарной скорости разрушения обоих металлов (см. прямая 3, рис. 1) от соотношения  $S_{Ni}/S_{Fe}$  описывается уравнением ( $R^2 = 0,9984$ )

$$K_3 = 64,296(S_{Ni}/S_{Fe}) + 59,696.$$

На рисунке 2 показаны построенные с использованием данных препаративного синтеза кривые зависимости процентного содержания железа и никеля  $\omega$  в смесевом катализаторе от соотношения площадей поверхности рассматриваемых металлических электродов.

Полученные кривые описываются уравнениями:

$$\omega_1 = 21,208 \ln (S_{Ni} / S_{Fe}) + 56,4, (R^2 = 0,9906);$$

$$\omega_2 = -21,352 \ln (S_{Ni} / S_{Fe}) + 43,9, (R^2 = 0,9974).$$

Полулогарифмические анаморфозы этих кривых линейны (см. рис. 3).

Зависимости скорости разрушения и содержания железа и никеля в смеси нанодисперсных порошков при фиксированной плотности тока  $i = 2,5 \text{ A/cm}^2$ , температуре 343 К,  $S_{Fe} = 4 \text{ cm}^2$  показаны на рис. 4–6.

Скорость разрушения железного электрода ( $K_1 = 75,5 \text{ мг/(cm}^2 \cdot \text{ч)}$ ) в этих условиях не зависит от соотношения площадей поверхностей электродов (прямая 1, рис. 4). А скорость разрушения никеля при различных соотношениях площадей поверхности электродов изменяется по степенному закону при  $R^2 = 1$ :

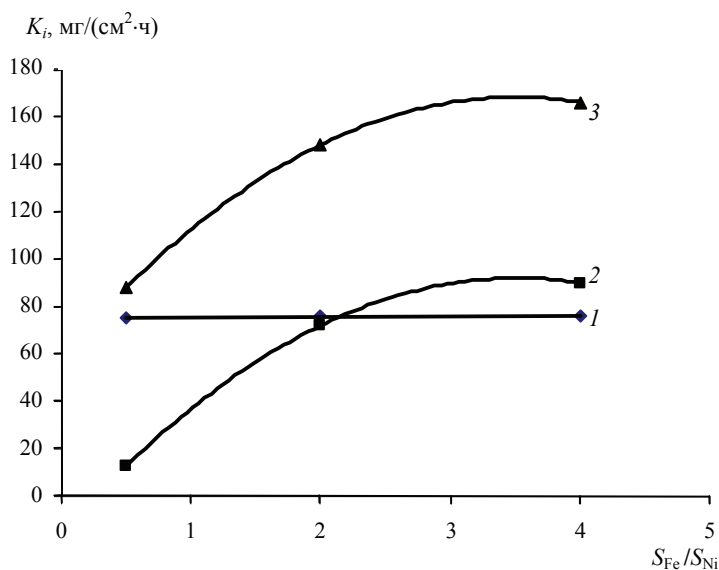
$$K_2 = -8,6667 (S_{Fe} / S_{Ni})^2 + 61 (S_{Fe} / S_{Ni}) - 15,333.$$

Зависимость суммарной скорости разрушения электродов описывается степенным уравнением при  $R^2 = 1$

$$K_3 = -8,8571 (S_{Fe} / S_{Ni})^2 + 62,143(S_{Fe} / S_{Ni}) + 59,143.$$

В случае постоянства площади поверхности железа наблюдается иной характер влияния соотношения площадей поверхности электродов на скорость разрушения одного из электродов и суммарную скорость разрушения обоих электродов (сравните прямые 2, 3 на рис. 1 и кривые 2, 3 на рис. 4).

Нами получены зависимости процентного содержания  $\omega$  железа и никеля (см. рис. 5) в смесевом катализаторе от соотношения площадей поверхности



**Рис. 4. Зависимости скорости разрушения железа и никеля от соотношения площадей поверхности электродов:**

1 – железный электрод; 2 – никелевый электрод;

3 – суммарная скорость разрушения электродов

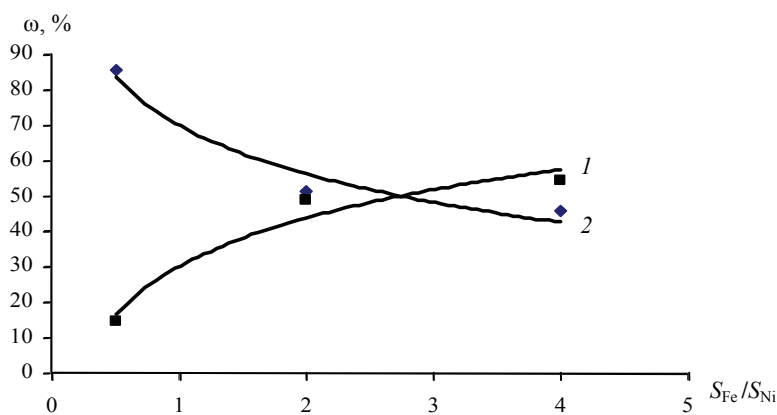


Рис. 5. Зависимости содержания никеля (1) и железа (2) от соотношения площадей поверхности электродов

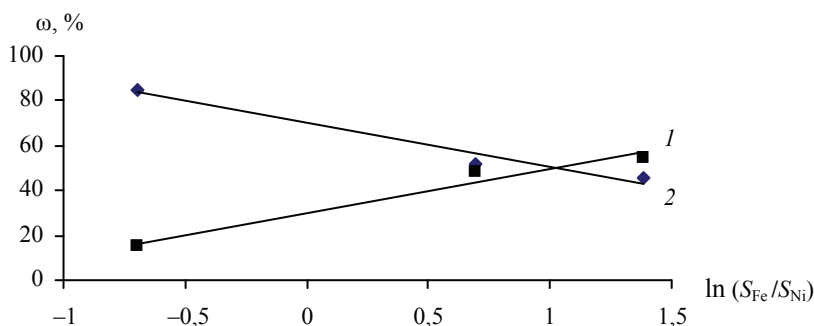


Рис. 6. Полулогарфмические анаморфозы зависимостей содержания никеля (1) и железа (2) от соотношения площадей поверхности электродов

рассматриваемых металлических электродов и их полулогарифмические анаморфозы (см. рис. 6).

Полученные зависимости описываются уравнениями ( $R^2 = 0,9595$ ):

$$\omega_1 = 19,753 \ln(S_{Fe} / S_{Ni}) + 30,086;$$

$$\omega_2 = -19,753 \ln(S_{Fe} / S_{Ni}) + 69,914.$$

Характер изменения состава смесового катализатора обратен таковому для случая постоянства площади поверхности никелевого электрода (см. кривые 1 и 2 на рис. 2 и 5). Кроме того, предлогарифмические коэффициенты и постоянные в соответствующих аппроксимационных уравнениях значительно отличаются друг от друга.

Причиной такого поведения никелевых и железных электродов при одновременной установке их в электролизер, по-видимому, являются разные электрохимические свойства оксидов данных металлов.

Согласно данным, приведенным на рис. 1, скорость разрушения железа составляет  $270 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ . Она может быть увеличена при росте отношения поверхностей никелевого и железного электродов (при площади никелевого электрода  $4 \text{ см}^2$ ). Если применить железный электрод с площадью поверхности  $4 \text{ см}^2$ , то увеличение соотношения площадей поверхности электродов из железа и никеля

до 4 позволяет достичь предельное значение скорости разрушения никеля при постоянной скорости разрушения железного электрода (см. рис. 4).

Анализ полученных зависимостей (см. рис. 3 и рис. 6 и соответствующие им уравнения) показывает, что получение смесового катализатора с одинаковым содержанием никеля и железа (50 %) достигается при площадях поверхности никелевого электрода 4 см<sup>2</sup> и железного электрода 0,84 см<sup>2</sup>, если плотность тока на никелевом электроде составляет 2,5 А/см<sup>2</sup>; если же плотность тока на железном электроде равна 2,5 А/см<sup>2</sup>, то при площади железного электрода равной 4 см<sup>2</sup>, никелевый электрод должен иметь площадь поверхности 1,46 см<sup>2</sup>.

При площади поверхности никелевого электрода 16 см<sup>2</sup> и площади поверхности железного электрода 4 см<sup>2</sup> получается смесовой катализатор, содержащий 2,7 % никеля, а при площадях поверхности никелевого и железного электродов 18 и 4 см<sup>2</sup> соответственно в смесовом катализаторе содержится 0,38 % никеля.

При соотношениях  $S_{Ni}/S_{Fe}$ , равных 0,08 и 0,0727, получим содержание железа в смеси с никелем 2,53 и 0,81 % соответственно.

Таким образом, нами показано, что, изменяя соотношение площадей никелевого и железного электродов, можно синтезировать смеси нанодисперсных порошков никеля и железа с заданным составом.

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

#### *Список литературы*

1. Килимник, А.Б. Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов : монография / А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2012. – 144 с.
2. Никифорова, Е.Ю. Электрохимическое разрушение никеля в щелочных растворах под действием переменного тока / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 3. – С. 27–31.
3. Никифорова, Е.Ю. Влияние частоты переменного синусоидального тока на скорость разрушения никелевого электрода / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Изв. высш. учеб. заведений. Химия и хим. технология. – 2011. – № 5. – С. 109–113.

---

## **Synthesis of Mixtures of Nanodispersed Powders of Nickel Oxide and Iron Oxide on the Alternating Current**

**A.B. Kilimnik, E.Yu. Nikiforova**

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

**Key words and phrases:** alternating sinusoidal current; hydroxide; iron oxide; sodium nickel oxide.

**Abstract:** The process of obtaining mixtures of nanodispersed powders of nickel oxide and iron oxide by electrolysis of alternating sinusoidal current has been studied. The dependences of iron and nickel content in the mixtures catalyst on the ratio of metal electrodes areas have been obtained. The possibility of synthesizing the mixtures of nanodispersed powders of nickel oxide and iron oxide with the given composition has been shown.

## **Synthese der Mischungen der Nanodispersenpulver der Nickel- und Eisenoxide auf dem Wechselsinoidalstrom**

**Zusammenfassung:** Es ist den Prozess des Erhaltens der Nanodispersenpulver der Nickel- und Eisenoxide von der Elektrolyse auf dem Wechselsinoidalstrom untersucht. Es sind die Abhängigkeiten des Prozentgehaltes des Eisens und des Nickels im Mischkatalysator vom Verhältnis der Oberflächen der metallischen Elektroden erhalten. Es ist die Möglichkeit der Synthese der Mischungen der Nanodispersenpulver der Nickel- und Eisenoxide der angegebenen Zusammensetzung gezeigt.

---

## **Synthèse des mélanges des poudres nanodispersées des oxydes de nikel et de fer sur un courant alternatif sinusoïdal**

**Résumé:** Est étudié le processus de l'obtention des mélanges des poudres nanodispersées des oxydes de nikel et de fer par l'électrolyse sur un courant alternatif sinusoïdal. Sont reçues les dépendances du contenu de pourcentage de nikel et de fer dans un catalyseur de mélange de la relation des superficies des surfaces des électrodes métalliques. Est montrée la possibilité de la synthèse des mélanges des poudres nanodispersées des oxydes de nikel et de fer de la composition donnée.

---

**Авторы:** *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия»; *Никифорова Елена Юрьевна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---