

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО СИНУСОИДАЛЬНОГО ТОКА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

И.В. Гладышева, Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник

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

Ключевые слова и фразы: гидроксид калия; циклические вольтамперные кривые; частота переменного тока; электродный процесс.

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

Введение

Переменный ток находит широкое применение в различных областях производства [1, 2], однако, электрохимическое поведение никеля в щелочных растворах при наложении переменного тока менее изучено и представляет интерес в связи с получением при определенных условиях оксидов никеля различного состава.

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

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

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились по методике [4–5]. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на синусоидальном токе сняты на никелевом микроэлектроде. 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 13 М. Скорость сканирования потенциала устанавливали в пределах 0,01...500 В/с. Температура раствора в ячейке задавалась 70 °С и поддерживалась с точностью $\pm 0,5$ °С. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода сравнения.

Электрохимическое получение ультрамикродисперсного порошка оксида никеля в растворе гидроксида калия осуществлялось на установке, позволяющей варьировать частоту переменного синусоидального тока в пределах от 10 до 500 Гц.

Качественный фазовый анализ никельсодержащих порошков определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA при использовании монохроматического рентгеновского излучения, источником которого являлась

рентгеновская трубка с медным анодом ($\lambda = 1,50452 \text{ \AA}$). Расчет межплоскостных расстояний осуществляли автоматически по формуле Вульфа–Брэгга

$$2D_{\text{HKL}}\sin\Theta = n\lambda,$$

где D_{HKL} – межплоскостное расстояние кристаллической решетки; Θ – угол Брэгга; n – порядок отражения; λ – длина волны падающего излучения.

Идентификация кристаллических фаз осуществлялась на основе данных картотеки JCPDS для никельсодержащих порошков в автоматическом режиме.

Циклические вольтамперограммы, полученные на никелевом электроде в 13 М растворе КОН при различных частотах синусоидального тока и температуре водного раствора гидроксида калия $70 \text{ }^\circ\text{C}$, показаны на рис. 1.

По характерным изменениям вида кривых, в соответствии с диаграммой Пурбе, определяются области потенциалов и токов, соответствующие образованию тех или иных оксидов никеля. Анализ вольтамперограмм (см. таблицу) показывает, что первое изменение хода кривой ($E_1 = -1078,66 \text{ мВ}$) соответствует образованию HNiO_2^- и наблюдается на частоте $10 \dots 150 \text{ Гц}$. Второй участок на кривых соответствует образованию Ni_3O_4 ($E_2 = -211,99 \text{ мВ}$). Максимально достигаемый анодный потенциал ($E_3 = 95,98 \text{ мВ}$) отвечает образованию трехвалентных соединений никеля – Ni_2O_3 или NiOOH .

Во всем диапазоне частот при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ электрохимическое образование высшего оксида никеля NiO_2 не наблюдается. При частоте переменного тока 10 Гц анодный потенциал E_3 , отвечающий за существование трехвалентных соединений никеля, равен $95,98 \text{ мВ}$. С ростом частоты максимально достигаемый анодный потенциал смещен в отрицательную сторону (см. рис. 1, кривые 3–6), а на поверхности образуются более рыхлые оксидные слои, которые легко удаляются выделяющимся водородом.

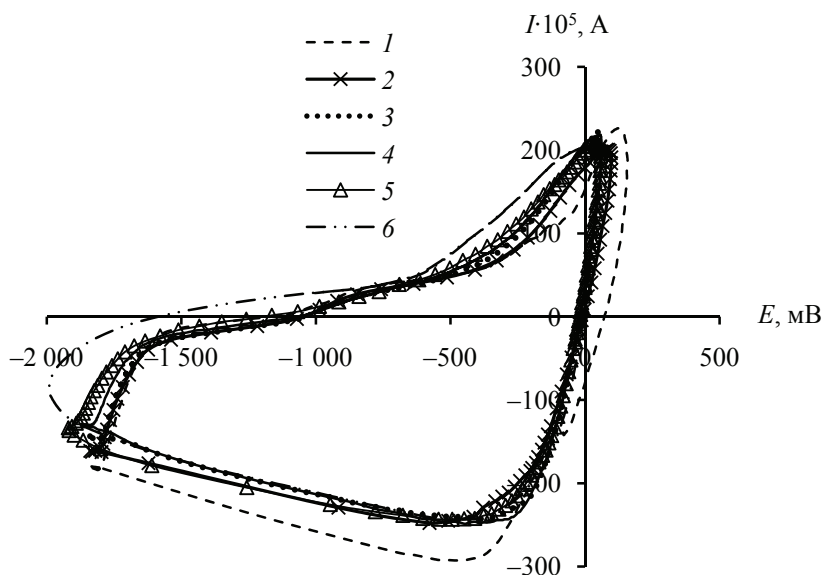


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, снятые на никелевом электроде (среднеквадратичная плотность синусоидального тока $0,5 \text{ А/см}^2$) при $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в 13 М растворе КОН, при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 90; 5 – 200; 6 – 500

**Зависимость величин электродного потенциала E и тока I
от частоты переменного тока при 70 °С в 13 М растворе КОН**

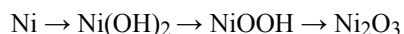
Частота, Гц	E_1 , мВ	E_2 , мВ	E_3 , мВ	$I_1 \cdot 10^5$, А	$I_2 \cdot 10^5$, А	$I_3 \cdot 10^5$, А
10	-1078,66	-211,99	95,98	4,09	90,71	219,89
20	-1066,59	-63,49	84,37	1,76	145,08	207,07
30	-1070,95	–	34,91	-2,71	–	195,03
40	-1116,24	–	25,50	-5,62	–	213,91
50	-1070,64	–	26,03	-3,72	–	214,17
90	-1053,20	–	16,26	1,16	–	209,98
100	-1059,48	–	13,94	2,79	–	211,38
150	-1045,99	–	-1,40	2,79	–	209,98
200	–	–	-16,49	–	–	205,18
300	–	–	-22,56	–	–	206,49
500	–	–	-26,98	–	–	200,91

Примечание: E_1 – потенциал образования HNiO_2^- ; E_2 – потенциал образования Ni_3O_4 ; E_3 – максимально достигаемый анодный потенциал образования NiOOH .

Таким образом, при низких частотах синусоидального переменного тока образуется пленка оксида никеля с большим электрическим сопротивлением.

Как было установлено ранее [5], никелевый электрод интенсивно разрушается в концентрированных растворах гидроксида натрия с образованием ультрамикродисперсного порошка оксида никеля. Изучение влияния частоты переменного синусоидального тока на скорость расхода никелевого электрода проводилось в 13 М растворе гидроксида калия. В результате синтеза электроды покрываются оксидной пленкой темного цвета, которая в ходе опыта постепенно чернеет. Образовавшаяся суспензия равномерно распределяется по всему объему ячейки.

В связи с периодической сменой полярности на электродах при наложении переменного синусоидального тока происходит протекание ряда последовательных и параллельных окислительно-восстановительных и механических процессов: в анодный полупериод – образование оксидных зародышей по схеме



и выделение кислорода, в катодный полупериод происходит частичное восстановление образующихся оксидов и выделение водорода, который способствует механическому отрыву частиц от поверхности электрода.

Как показали исследования, с максимальной скоростью образование порошка оксида никеля наблюдается при частоте переменного тока 20 Гц (в 3 раза больше, чем при использовании частоты тока 50 Гц), что позволяет снизить расход электроэнергии на 74 % и повысить производительность аппарата. При частотах более 100 Гц скорость разрушения никелевых электродов практически не зависит от частоты накладываемого тока (рис. 2).

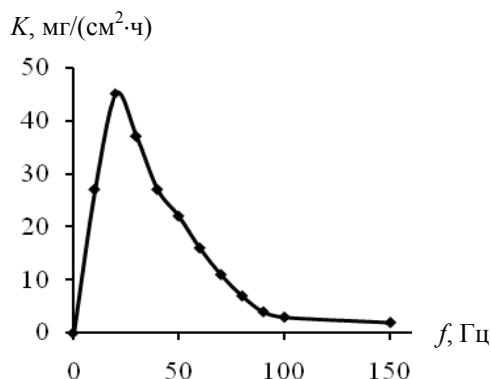


Рис. 2. Влияние частоты переменного синусоидального тока на скорость расхода никелевого электрода в 13 М растворе гидроксида калия

При частоте переменного тока менее 20 Гц, скорость расхода никелевого электрода несколько снижается. Видимо, это связано с тем, что при частотах менее 20 Гц поверхность никелевого электрода успевает сильнее запассивироваться, на поверхности образуется плотная оксидная пленка, которую выделяющийся в катодный полупериод водород уже не способен сорвать.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков оксида никеля, высушенных при температуре 100 °С, показал, что порошок оксида никеля рентгеноаморфный. Результаты РФА позволяют констатировать, что при 300 °С наблюдается начало кристаллизации рентгеноаморфных образцов. На рентгенограммах обнаружены рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,242, 0,207, 0,1474, 0,1259 нм, по совокупности которых прокаленные образцы можно идентифицировать как оксид никеля (II). При повышении температуры обработки до 600 °С частицы приобретают правильные формы, происходит кристаллизация порошков и увеличение их размеров. Подобные закономерности наблюдаются и при прокаливании порошков оксида никеля, полученных в растворах гидроксида натрия, что говорит о схожести механизмов образования порошков оксида никеля в щелочных растворах различного химического состава.

Таким образом, нами установлено, что максимальная скорость образования порошка оксида никеля в 13 М растворе гидроксида калия наблюдается при частоте переменного синусоидального тока, равного 20 Гц.

Работа проведена 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, кулонометрические и потенциодинамические измерения / Ю.Д. Кудрявцев [и др.] // Электрохимия. – 1976. – № 6. – С. 1362–1368.

4. 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.

5. Гладышева, И.В. Влияние температуры на электрохимическое поведение никеля в растворе гидроксида калия на синусоидальном переменном токе / И.В. Гладышева, Е.Ю. Острожкова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 4. – С. 1022–1027.

The Effect of Frequency of Sinusoidal Alternating Current on Electrochemical Behaviour of Nickel Electrode in the Solution of Potassium Hydroxide

I.V. Gladysheva, E.Yu. Nikiforova, A.B. Kilimnik

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

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

Abstract: The study of the electrochemical behaviour of nickel in a solution of potassium hydroxide at imposing of sinusoidal alternating current of different frequencies has been made. It is shown that the degree of nickel oxidation in the produced oxides depends on the frequency of alternating current.

**Einfluss der Frequenz des variablen sinusförmigen Stromes
auf das elektrochemische Verhalten der Nickelelektrode
in der Lösung des Kaliumhydroxides**

Zusammenfassung: Es ist die Forschung des elektrochemischen Verhaltens des Nickels in der Lösung des Kaliumhydroxides beim Auflegen des sinusförmigen Wechselstromes verschiedener Frequenz durchgeführt. Es ist vorgeführt, dass die Stufe der Oxydierung des Nickels in den bekommenden Oxiden von der Frequenz des Wechselstromes abhängt.

**Influence de la fréquence du courant alternative sinusoïdal
sur le comportement électrochimique de l'électrode
de nikel dans une solution de l'hydroxide du potassium**

Résumé: Est effectuée une étude du comportement électrochimique de l'électrode de nikel dans une solution de l'hydroxyde du potassium lors de l'apposition du courant alternative sinusoïdal de différente fréquence. Est montré que le degré de l'oxydation du nikel dans les oxydes obtenus dépend de la fréquence du courant alternatif.

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

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