

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ УЛЬТРАМИКРОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА НИКЕЛЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ НА ПЕРЕМЕННОМ СИНУСОИДАЛЬНОМ ТОКЕ

Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник

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

Ключевые слова и фразы: переменный ток; ультразвук; ультрамикродисперсный порошок оксида никеля; частота.

Аннотация: Приведены результаты исследования влияния технологических режимов электрохимического получения ультрамикродисперсных порошков оксидов никеля на переменном синусоидальном токе на их химический и гранулометрический составы.

Введение

Свойства оксидов металлов во многом зависят от способа их получения. Высушенные и прокаленные образцы оксидов никеля, полученные различными способами, анализировались многими авторами [1–3]. Однако до настоящего времени в литературе не обсуждался вопрос о составе и свойствах продуктов, синтезированных с помощью разрушения металлического никеля на переменном синусоидальном токе различной частоты.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Порошки оксида никеля получены из никелевых электродов на переменном синусоидальном токе по методике, описанной в работе [4] при различных технологических режимах (концентрации 17 М NaOH, температуре $T = 70$ °С, плотности тока $i = 2,5$ А/см², частоте переменного тока $f = 20 \dots 70$ Гц и ультразвуковом воздействии).

Синтезированные порошки оксида никеля исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, динамического рассеивания света, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, Браунера–Эммета–Тейлора (БЭТ). Также проводился рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков.

По данным электронной микроскопии полученные порошки после сушки при 100 °С полидисперсны, частицы имеют плоскую структуру с «рваными» краями. Проведенные исследования на сканирующем микроскопе показали, что порошки оксида никеля представляют собой агломераты одиночных частиц. Размер агломератов получаемого оксида никеля зависит от применяемой частоты переменного синусоидального тока. Порошки оксида никеля, полученные при частоте тока 20 Гц, представляют собой агломераты одиночных частиц с размерами, приведенными к сферическим, от 40 до 100 нм; при частоте тока 50 Гц размер агломератов находится в диапазоне 10...40 нм.

Дальнейшее увеличение частоты тока приводит к формированию порошков оксида никеля с размерами до 25 нм. Воздействие ультразвука помимо увеличения выхода продукта позволяет добиться получения порошка с небольшим разбросом по размерам от 10 до 15 нм.

По результатам анализа гранулометрического состава порошка можно сделать заключение, что с ростом частоты переменного тока происходит уменьшение размеров частиц. Это связано с уменьшением времени образования оксидных зародышей в анодный полупериод тока с ростом частоты изменения полярности электрода.

Состав продуктов разрушения зависит от применяемой частоты тока. Так в 17 М NaOH при частотах переменного тока более 70 Гц образуются смесь двухвалентных и трехвалентных оксидов никеля нестехиометрического состава зеленого цвета, содержащая преимущественно оксид двухвалентного никеля. При меньших частотах образуются порошки черного цвета, характерные для смесей, содержащих большую долю оксида трехвалентного никеля (при частоте тока 20 Гц смесь оксидов никеля имеет состав $\text{NiO} \cdot \text{NiOOH}$), что подтверждается исследованиями элементного состава порошков (табл. 1).

Порошок, полученный при лучшем по выходу продукта режиме (17 М NaOH, $f = 20$ Гц, $T = 70$ °Р) исследовался методами БЭТ и термогравиметрии. Значения удельной поверхности и кажущийся объем микро- и мезопор порошков равны $90 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,053 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Как указывалось ранее [5], в процессе электролиза на переменном токе различных металлов возможно образование оксидных форм как гидратированного, так и не гидратированного характера.

Влияние температуры в воздушной среде на состояние ультрадисперсных порошков оксида никеля исследовалось с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSPH (Германия). Дериватограммы получены при следующих условиях: масса навески $m = 30,233$ мг; скорость нагрева – 10 К/мин; конечная температура – 1100 °С. Проведенный дифференциально-термический анализ по зависимости производной напряжения по массе dU/dm от температуры показал, что продукт представляет собой сложную гидратированную систему оксидов никеля, которые дегидратируют ступенчато (рис. 1). Первый из эндотермических эффектов в интервале 5...150 °С свидетельствует об удалении свободной влаги из продукта, потеря массы при этом составляет 2,41 %. Второй и последующие эндотермические эффекты в интервале 150...290 °С, по-видимому, связаны с удалением гидратной воды. Общая убыль массы с учетом адсорбционной воды равна 16 %. При температуре 300 °С происходит переход из трехвалентного состояния никеля в двухвалентное, что подтверждается также данными РФА. Полученные порошки оксида никеля имеют переменный состав, отображаемый формулой $(\text{NiO})_x(\text{NiOOH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. В литерату-

Таблица 1

Элементный состав порошков оксида никеля, полученного при различных режимах

f , Гц	i , А/см ²	Ni, %	O, %	Примеси, %	O/Ni
20	2,5	39,79	58,90	1,31	1,48
50		39,93	58,30	1,77	1,46
70		46,20	52,82	0,98	1,14

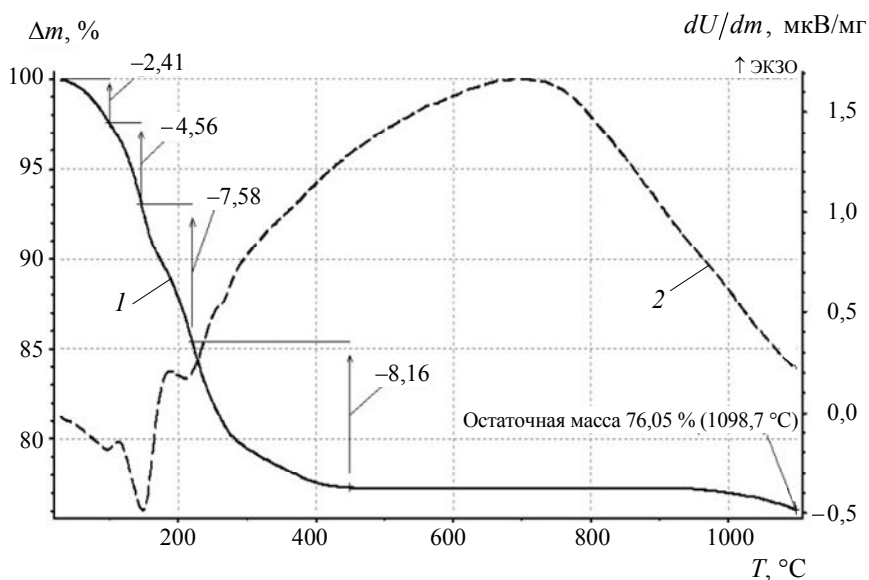


Рис. 1. Термогравиметрия (1) и дифференциальная сканирующая калориметрия (2) ультрадисперсного порошка оксида никеля

ре имеются указания на то, что в условиях электрохимического окисления никеля в щелочных средах возможно образование черного оксида, содержащего, кроме оксидов никеля, активный кислород, и не имеющего строгого стехиометрического состава.

Рентгенофазовый анализ порошков оксида никеля, высушенных при температуре 100 °С, показал, что порошок оксида никеля рентгеноаморфный (рис. 2). 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).

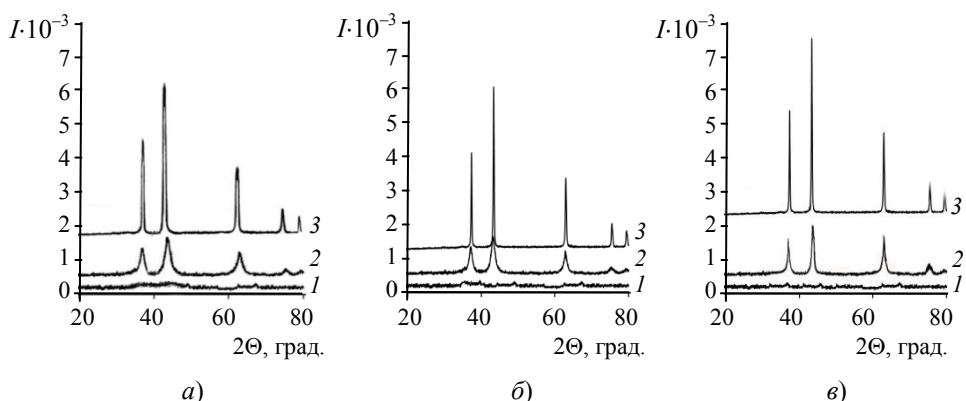


Рис. 2. Рентгенограммы порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 20 (а), 50 (б) Гц, 20 Гц + ультразвук (в), $T = 70$ °С, $i = 2,5$ А/см² и прокаленного при температуре, °С: 1 – 100; 2 – 300; 3 – 600

Таблица 2

Средний размер частиц полученного порошка оксида никеля, нм

f , Гц	D_{300}	D_{600}
20	6	37
50	4	32
20*	3	27

* При наложении ультразвука частотой 20 Гц.

При повышении температуры обработки до 600 °С частицы приобретают более правильные формы, происходит кристаллизация порошков. Из ширины пиков на рентгенограммах хорошо прослеживается зависимость размеров частиц порошка от температуры прокаливания.

Средний размера частиц определялся по формуле Селякова–Шеррера

$$D = K\lambda / (\beta \cos\Theta),$$

где K – коэффициент, равный 0,94 для рентгенографического анализа; λ – длина рентгеновской волны, $\lambda = 1,54052 \text{ \AA}$; β – полуширина пика, рад.; Θ – дифракционный угол пика, град.

Результаты расчета среднего размера частиц оксида никеля, синтезированного при частотах тока 20 и 50 Гц и температурах прокаливания 300, 600 °С, приведены в табл. 2.

Таким образом, проведение процесса при различной частоте тока и ультразвуковом воздействии позволяет получать ультрамикродисперсные порошки оксида никеля определенного химического состава и размера.

Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», кандидату технических наук А.В. Рухову за помощь в проведении термогравиметрических исследований.

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

Список литературы

1. Белоус, А.Г. Получение наноразмерных частиц оксидов никеля и кобальта из растворов / А.Г. Белоус, О.З. Янчевский, А.В. Крамаренко // Журн. приклад. химии. – 2006. – № 3. – С. 353–357.
2. Горностаева, С. В. Синтез и свойства наноразмерных частиц никеля и нанокомпозитов на их основе / С.В. Горностаева, А.А. Ревин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – № 4. – С. 400–403.
3. Черновицкий, Г.У. Выделение никеля из отработанных растворов химического никелирования / Г.У. Черновицкий // X Международная конференция «Химия твердого тела», 22–25 сент. 2004 г. – Казань, 2001. – С. 142–143.
4. 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.
5. Коробочкин, В.В. Характеристика пористой структуры оксидов металлов, полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока / В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова, Н.В. Жданова // Успехи соврем. естествознания. – 2004. – № 4. – С. 55–56.

Study of the Composition and Properties of Ultra-Micro-Dispersed Nickel Oxide Powder Synthesized by Electrochemical Methods on Alternating Sinusoidal Current

E.Yu. Nikiforova, A.B. Kilimnik

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

Key words and phrases: alternating current; frequency; ultra-micro-dispersed nickel oxide powder; ultrasound.

Abstract: The results of study of the impact of process modes of electrochemical production of ultra-micro-dispersed nickel oxide powders on alternating sinusoidal current on their chemical and particle size distribution.

Untersuchung des Bestandes und der Eigenschaften des ultramikrodispersen Pulvers des Nickeloxides, das auf dem variablen sinusförmigen Strom von der elektrochemischen Weise syntesiert wurde

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der Forschung des Einflusses der technologischen Regimes des elektrochemischen Erhaltens der ultramikrodispersen Pulver der Nickeloxide auf dem variablen sinusförmigen Strom auf ihren chemischen und granulometrischen Bestand angeführt.

Etude de la composition et des propriétés de la poudre ultramicrodispersée par un moyen électrochimique sur un courant alternatif sinusoïdal

Résumé: Sont cités les résultats de l'étude de l'influence des régimes technologiques de l'obtention électrochimique des poudres ultramicrodispersées du dioxyde de nickel sur un courant alternatif sinusoïdal en ce qui concerne leur composition chimique et granulométrique.

Авторы: *Никифорова Елена Юрьевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *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».
