

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ ОКСИДА НИКЕЛЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ

Е. Ю. Образцова, **А. Б. Килимник**, А. В. Рухов

*Кафедра «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВО «ТГТУ»,
г. Тамбов, Россия; niki83@mail.ru*

Ключевые слова: гидроксид натрия; никель; оксиды никеля; синусоидальный переменный ток; циклическая вольтамперометрия.

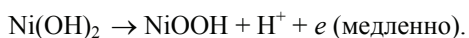
Аннотация: Методами циклической вольтамперометрии (скорость сканирования потенциала $2 \cdot 10^{-3}$ и $2 \dots 500$ В/с) и препаративного электролиза на переменном токе частотой $20 \dots 100$ Гц в $1 \dots 17$ М растворе гидроксида натрия установлено, что окисление никеля происходит с образованием оксидов переменного состава. На основе закономерностей вольтамперного поведения никеля в щелочных растворах определена область потенциалов, при которых возможно образование нанопорошков оксида никеля заданного химического состава. Отмечено, что с уменьшением частоты переменного тока происходит возрастание доли трехвалентных соединений никеля. Показано, что технологические режимы электрохимического получения нанопорошков оксидов никеля на переменном синусоидальном токе различной частоты влияют на их химический и гранулометрический составы, что находится в полном соответствии с вольтамперометрическими исследованиями.

Анодное растворение склонных к оксидной пассивации металлов, например никеля, протекает с высокой скоростью с образованием порошков оксидов металлов, при поляризации переменным током большой амплитудной плотности в растворах гидроксида натрия [1 – 4]. Практический и теоретический интерес представляет исследование электрохимического поведения никеля методами циклической вольтамперометрии со скоростью сканирования потенциала $2 \cdot 10^{-3}$ и $2 \dots 500$ В/с и частотой синусоидального переменного тока от $20 \dots 100$ Гц в $1 \dots 17$ М растворе гидроксида натрия.

Циклические вольтамперные кривые (ЦВА) на стационарном дисковом никелевом микроэлектроде $S = 0,031$ см² получены по известной методике [2] с использованием установки СВА-1БМ, модуля АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB и трехэлектродной электрохимической ячейки. Циклические вольтамперные кривые на синусоидальном токе сняты на стационарном дисковом никелевом микроэлектроде $S = 0,01$ см² с использованием генератора ГЗ-118, потенциостата EP 22, модуля АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB [5]. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода сравнения. Химический состав порошка оксида никеля анализировался на электронном микроскопе Neon-24 с энергодисперсионной приставкой.

На рисунке 1 представлены вольтамперограммы, снятые в растворах гидроксида натрия при скорости развертки потенциала 20 мВ/с и различной концентрации. При анодной поляризации в области потенциалов $-0,85 \dots -0,37$; $-0,82 \dots -0,4$; $-0,75 \dots -0,45$ В для 1, 10, 17 М раствора щелочи соответственно возможны ионизация адсорбированного на поверхности водорода и образование двухвалентных соединений никеля. Вид вольтамперограммы в этой области потенциалов сложен, и выделение парциальных кривых, указанных выше реакций, практически невозможен. По мере сдвига потенциала в положительную сторону в области потенциалов $0,3 \dots 0,65$ В на ЦВА наблюдаются пики. В области потенциалов $0,44 \dots 0,55$; $0,35 \dots 0,44$; $0,3 \dots 0,37$ В для 1, 10, 17 М раствора щелочи соответственно возможно протекание реакции образования NiOOH. При дальнейшей поляризации по мере увеличения толщины оксидного слоя происходит переход NiOOH в $Ni_{2x}O_{3y}$, сопровождающейся уплотнением оксидного слоя и уменьшением тока. При дальнейшей анодной поляризации наблюдается выделение кислорода.

Для установления схемы образования NiOOH нами были построены графики изменения потенциала от логарифма плотности тока при заданном pH – $(dE/dlgi)_{pH}$ и изменения логарифма плотности тока от активности ионов гидроксида при постоянном перенапряжении в области потенциалов реакции образования трехвалентных соединений никеля. Установлено, что производная $(dE/dlgi)_{pH}$ не зависит от pH и равна 0,12 В, а производная $(dlgi/dlga_{OH^-})_{\eta} = 0$. Следовательно, замедленной стадией является отрыв электрона от молекулы гидроксида никеля, а порядок реакции по гидроксид ионам равен нулю. Схему образования трехвалентного оксида никеля можно записать в виде



Затем, согласно [6], происходит переход протонов с поверхности оксида через поле двойного электрического слоя в раствор, где они нейтрализуются гидроксид-ионами с образованием воды.

Повышение температуры приводит к возрастанию катодных и анодных токов по всей области потенциалов. Потенциал пика катодного восстановления с увеличением температуры смещается в отрицательную сторону. Возможно это связано с образованием большего количества оксидов в анодном цикле поляриза-

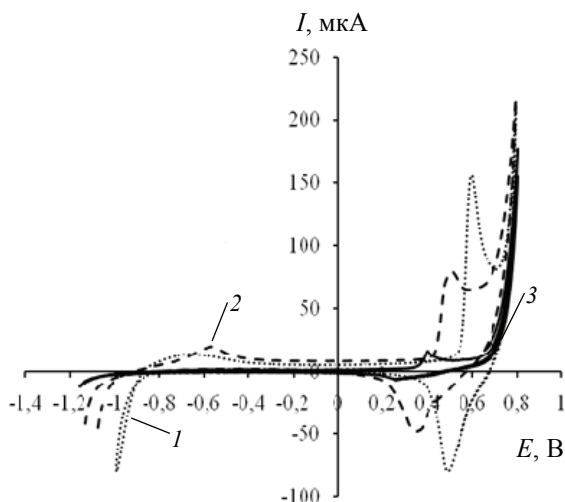


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, снятые при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в растворах гидроксида натрия концентрации, М:
1 – 1; 2 – 10; 3 – 17

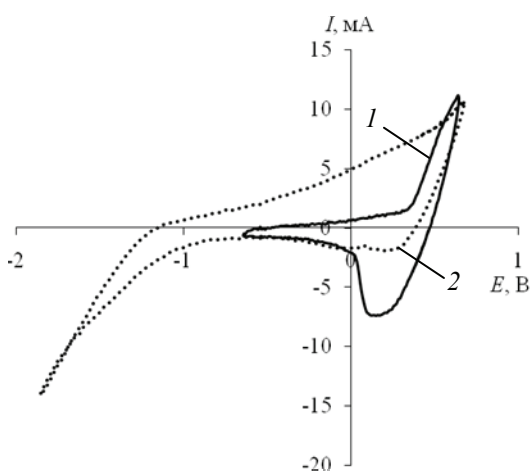


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH при скорости сканирования потенциала 200 и 500 В/с, соответствующей частоте 50 Гц, в области потенциалов:
 1 – $E_{1(ст)} = -0,6$ В, $E_2 = 0,6$ В;
 2 – $E_1 = -1,8$ В, $E_2 = 0,6$ В

При циклировании от стационарного потенциала $E_{ст}$ до 0,6 В (рис 2., кривая 1) при скоростях развертки потенциала 200 В/с, в концентрированных растворах гидроксида натрия после 5 мин снятия кривых на поверхности никелевого электрода наблюдаются следы разрушения. Электрод покрывается слоем ультрамикродисперсного порошка. Поверхность же никелевого электрода, циклирование которого проводилось в растворах гидроксида натрия с концентрации 1...5 М, остается блестящей.

Причину этого следует искать в разном количестве электричества, затраченного в анодный и катодный полупериоды на процессы окисления и восстановления оксидов никеля в растворах гидроксида натрия различной концентрации. При малых концентрациях щелочи количество электричества, пошедшее на анодный процесс образования оксидов, вполне соизмеримо с количеством электричества, затраченным на восстановительные процессы, следовательно оксиды, которые образуются в анодный полупериод практически полностью восстанавливаются в катодный полупериод тока. При концентрации щелочи, равной 17 М, это соотношение достигает 4,94, при концентрации щелочи 1 М – 1,04.

Ниже представлено влияние концентрации NaOH на соотношение количества электричества, затраченного на анодные процессы образования оксидов q_a и катодные процессы их восстановления q_k :

C , моль/дм ³	1	2	5	7	10	13	15	17
q_a / q_k	1,04	1,39	1,57	1,75	2	2,9	3,8	4,94

При смещении начального катодного потенциала поляризации электрода E_1 в отрицательную сторону (см. рис. 2, кривая 2) разрушение никеля усиливается. Причем, чем ниже концентрация гидроксида натрия, тем отрицательнее должен быть смещен начальный катодный потенциал, для того чтобы началось разрушение никеля. Максимальное значения анодной поляризации E_2 также

при высоких температурах и, соответственно, увеличением необходимого времени для его восстановления. Вычисленные по углу наклона прямолинейных зависимостей $\ln i$ от $1/T$ при потенциалах $-0,5$ и $0,2$ В значения энергии активации составляют 20 и 23 кДж/моль для реакций образования оксидов двухвалентного и трехвалентного никеля соответственно. Это подтверждает диффузионную природу твердофазных процессов в оксидном слое [6].

В связи с тем, что в препаративном синтезе установлена возможность образования порошка оксида никеля в диапазоне частот 10...100 Гц проведено исследование поведения никеля при скоростях развертки потенциала, близких к этим частотам (2...500 В/с).

влияет на процессы окисления и восстановления, происходящие на никелевых электродах при больших скоростях сканирования потенциала. Цвет и состав оксидов зависят от задаваемого в анодной полупериод потенциала. Так в 17 М NaOH при E_2 до 0,4 В продукты разрушения никелевого электрода имеют зеленый цвет, характерный для двухвалентных соединений никеля. При задании анодного потенциала поляризации более 0,4 В визуально наблюдается увеличение скорости осыпания оксидов никеля, а также изменение цвета образующихся порошков на черный, характерный для трехвалентных соединений никеля, что подтверждается также исследованием элементного состава порошка.

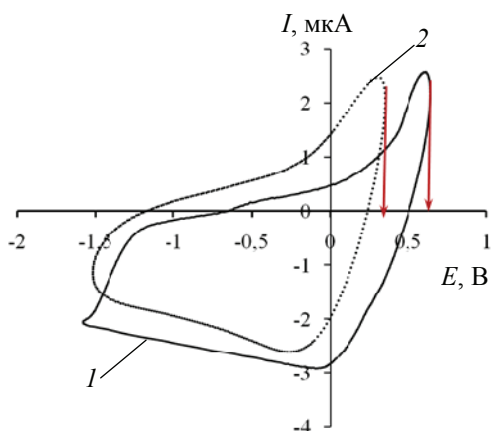


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH (70 °С) при различных частотах переменного синусоидального тока, Гц: 1 – 20; 2 – 100

Для объяснения закономерностей разрушения никелевых электродов под действием переменного тока в препаративном синтезе сняты ЦВА на синусоидальном токе. На рисунке 3 приведены ЦВА, снятые при среднеквадратичной плотности синусоидального тока $2,5 \text{ A/cm}^2$ и частотах в диапазоне 20 и 100 Гц. Характер протекающих на электроде процессов зависит от частоты тока. При частотах 20 Гц достигается потенциал образования трехвалентных соединений никеля ($E_{\text{max}} = 0,55 \text{ В}$ при $E_{\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}}$ в данных условиях равно 0,29 В). При этом, видимо, образуется слой оксидов переменного состава, содержащих большую долю оксида трехвалентного никеля. Химический анализ полученного порошка оксида никеля показал, что соотношение в нем металлического никеля к кислороду составляет 1:1,48. Согласно [7], полученный порошок оксида никеля может представлять собой твердый раствор NiO в NiOOH (в приведенном примере – с небольшой долей NiO).

При частотах переменного тока 100 Гц не достигаются потенциалы образования оксидов трехвалентного никеля $E_{\text{max}} = 0,18$. При этом цвет продуктов приобретает зеленоватый оттенок, что является подтверждением образования смеси двухвалентных и трехвалентных оксидов никеля нестехиометрического состава зеленого цвета, содержащей преимущественно оксид двухвалентного никеля, при соотношении металлического никеля к кислороду 1:1,14.

Проведенные исследования методами сканирующей микроскопии показали, что размер частиц 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 40...100 нм. При частоте тока 50 Гц размер частиц находится в диапазоне 10...40 нм. Дальнейшее увеличение частоты тока приводит к формированию порошков оксида никеля с размерами до 25 нм.

Рентгенофазовый анализ порошков оксид никеля, высушенных при температуре 100 °С, показал, что порошок оксида никеля рентгеноаморфный. Результаты рентгенофазового анализа 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

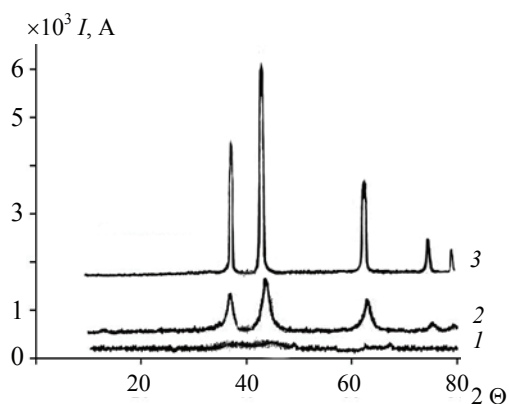


Рис. 4. Рентгенограммы порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 20 Гц, $T = 70^\circ\text{C}$, $i = 2,5 \text{ A/cm}^2$ и прокаленного при температуре, $^\circ\text{C}$: 1 – 100; 2 – 300; 3 – 600

Список литературы

1. Коробочкин, В. В. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите / В. В. Коробочкин, Е. А. Ханова // Изв. Тамб. политехн. университета. – 2003. – Т. 306, № 1. – С. 36 – 41.
2. Килимник, А. Б. Влияние частоты переменного синусоидального тока и концентрации гидроксида натрия на скорость разрушения никеля // А. Б. Килимник, Е. Ю. Никифорова // Изв. высших учеб. заведений. Сер.: Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54, № 5. – С. 109 – 113.
3. 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 – 614.
4. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей, кулонометрические и потенциодинамические измерения / Ю. Д. Кудрявцев [и др.] // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 6. – С. 1362 – 1368.
5. Килимник, А. Б. Установка для электрохимического синтеза на переменном токе / А. Б. Килимник, Е. Ю. Никифорова // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2010. – Т. 16, № 1. – С. 74 – 79.
6. Луковцев, Н. Д. К теории процессов, происходящих на окисных электродах химических источников тока / Н. Д. Луковцев // Тр. четвертого совещания по электрохимии, Москва, 1 – 6 октября 1956. – М.: Изд-во Академ. наук СССР, 1959. – С. 773 – 780.
7. Шембель, Е. М. Электролитические оксиды никеля в электродах литиевых аккумуляторов / Е. М. Шембель, Р. Д. Апостолова, В. М. Нагирный // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 45 – 53.

The Study of Nickel Voltammograms in Alkaline Solutions to Improve the Technology of Electrochemical Production of Nickel Oxide Nanopowders

E. Yu. Obraztsova, **A. B. Kilimnik**, A. V. Rukhov

Department “Chemistry and Chemical Technologies”, TSTU
Tambov, Russia; nikif83@mail.ru

Keywords: cyclic voltammetry; nickel; nickel oxides; sinusoidal alternating current; sodium hydroxide.

можно идентифицировать как оксид никеля (II). При повышении температуры обработки до 600°C частицы приобретают более правильные формы и происходит кристаллизация порошков (рис. 4).

Установлено, что окисление никеля в 17 М растворах NaOH, как и в растворах с меньшей концентрацией, происходит с образованием оксидов переменного состава. Найдено, что с уменьшением частоты переменного тока происходит возрастание доли трехвалентных соединений никеля. Увеличение частоты тока приводит к формированию более мелкодисперсных частиц.

Abstract: Using the methods of cyclic voltammetry (potential scanning speed $2 \cdot 10^{-3}$ and $2 \dots 500$ V/s) and preparative electrolysis on the AC frequency of $20 \dots 100$ Hz $1 \dots 17$ M in a solution of sodium hydroxide it was found that the nickel oxidation leads to the formation of oxides with variable composition. Based on the laws of the current-voltage behavior of nickel in alkaline solutions we found the region of potentials in which the formation of nickel oxide nanopowders with predetermined chemical composition is possible. It is noteworthy that a decrease in the frequency of the AC leads to an increase in the proportion of trivalent nickel compounds. The technological modes of electrochemical production of nickel oxide nanopowders with alternating sinusoidal current of different frequencies affect their chemical composition and size distribution that is in full compliance with the voltammetric studies.

References

1. Korobochkin V.V., Khanova E.A. [Destruction of nickel and cadmium alternating current in the electrolysis in an alkaline electrolyte], *Izv. Tom. politekh. Universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University], 2003, vol. 306, no. 1, pp. 36-41. (In Russ.)
2. Kilimnik A.B., Nikiforova E.Yu. [Influence of AC sinusoidal current frequency and the concentration of sodium hydroxide in the nickel rate of failure], *Izv. vysshikh ucheb. zavedenii. Ser.: Khimiya i khim. Tekhnologiya* [Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya "Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya"], 2011, vol. 54, no. 5, pp. 109-113. (In Russ.)
3. Nikiforova E.Yu., Kilimnik A.B. [Laws of the electrochemical behavior of metals when applying AC], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2009, vol. 15, no. 3, pp. 604-614. (In Russ.)
4. Kudryavtsev Yu.D., Makogon Yu.O., Fesenko T.H., Zaglubotskii V.I. [The behavior of nickel by electrolysis in AC alkaline solutions, and coulometric measurements potentiodynamic], *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 1976, vol. 12, no. 6, pp. 1362-1368. (In Russ.)
5. Kilimnik A.B., Nikiforova E.Yu. [Apparatus for electrochemical synthesis AC], *Transactions of Tambov State Technical University*, 2010, vol. 16, no. 1, pp. 74-79. (In Russ.)
6. Lukovtsev N.D. *Trudy chetvertogo soveshchaniya po elektrokhimii* [Proceedings of the fourth meeting on Electrochemistry], Moscow, 1-6 October 1956, Moscow: Izd-vo Akadem. Nauk SSSR, 1959, pp. 773-780. (In Russ.)
7. Shembel' E.M., Apostolova R.D., Nagirnyi V.M. [Electrolytic nickel oxide in the electrodes of lithium batteries], *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2004, vol. 40, no. 1, pp. 45-53. (In Russ.)

Forschung der Voltamperdiagramme des Nickels in den alkalischen Lösungen für die Vervollkommnung der Technologie des elektrochemischen Erhaltens des Nanopulvers des Oxids des Nickels

Zusammenfassung: Von den Methoden der zyklischen Voltamperometrie (die Geschwindigkeit des Scannens des Potentials $2 \cdot 10^{-3}$ und $2 \dots 500$ V/s) und der präparativen Elektrolyse auf dem Wechselstrom von der Frequenz $20 \dots 100$ Gz in $1 \dots 17$ M in der Lösung des Natriumhydroxides ist bestimmt, dass die Oxydierung des Nickels mit der Bildung der Oxide der variablen Zusammensetzung geschieht. Aufgrund der Gesetzmäßigkeiten des Voltamperverhaltens des Nickels in den alkalischen Lösungen ist das Gebiet der Potential bestimmt, bei denen die Bildung der

Nanopulver des Oxydes des Nickels der aufgegebenen chemischen Verbindung möglich ist. Es ist bemerkt, dass mit der Verkleinerung der Frequenz des Wechselstromes das Anwachsen des Anteiles der dreiwertigen Vereinigungen des Nickels geschieht. Es ist gezeigt, dass die technologischen Regimes des elektrochemischen Erhaltens der Nanopulver der Oxide des Nickels auf dem variablen sinusförmigen Strom verschiedener Frequenz ihre chemischen und granulometrischen Zusammensetzungen beeinflussen, was sich in vollem Einvernehmen mit den voltamperometrischen Forschungen befindet.

Etude de volt-ampèrogramme de nickel dans les solutions alcalines pour l'amélioration de la technologie électrochimique de nanopoudre l'oxyde de nickel

Résumé: Par les méthodes de la volt-ampérométrie (vitesse de scannage du potentiel de 10⁻³ et 2...500 v/c) et l'électrolyse préparatif sur le courant alternatif de la fréquence de 20...100 Hz à 1...17 M de solution d'hydroxyde de sodium est constaté que l'oxydation du nickel se passe avec la formation des oxydes de composition variable. A la base des régularités du comportement volt-ampère du nickel dans les solutions alcalines est déterminée la zone des potentiels de la formation possible des nanopoudres d'oxyde de nickel de la composition chimique donnée. Est observé qu'avec la diminution de la fréquence du courant alternatif se produit une augmentation de la proportion des composés trivalents de nickel. Est montré que les régimes de l'obtention électrochimique des nanopoudres d'oxydes de nickel sur le courant sinusoïdal alternatif de la fréquence différente influencent sur la composition chimique et granulométrique ce qui est en pleine conformité avec les recherches volt-ampérométriques.

Авторы: *Образцова Елена Юрьевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и химическая технология»; *Килимник Александр Борисович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия и химическая технология»; *Рухов Артем Викторович* – доктор технических наук, доцент, исполняющий обязанности заведующего кафедрой «Химия и химическая технология», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и технология безопасная», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.