

Министерство образования и науки Российской Федерации
**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»**

А.Б. КИЛИМНИК, Е.Ю. ОСТРОЖКОВА

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Рекомендовано Научно-техническим советом университета
в качестве монографии



Тамбов
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
2012

УДК 541.138.3:621.357.3
ББК Г5/6
К392

Рецензенты:

Кандидат химических наук профессор кафедры химии и фармакологии
ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»,
член Нью-Йоркской Академии наук
А.И. Панасенко

Кандидат химических наук
доцент кафедры ПиЗОС ФГБОУ ВПО «ТГТУ»,
И.В. Якунина

Килимник, А.Б.
К392 Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов : монография / А.Б. Килимник, Е.Ю. Острожкова. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 144 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-1100-8.

Рассмотрены процессы синтеза металлов и их оксидов. Особое внимание уделено разработке процессов получения нанодисперсных порошков оксидов никеля, железа и их смесей.

Монография предназначена для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области технологии электрохимических производств, а также для преподавателей учебных курсов «Физическая химия», «Электрохимия» и «Технология электрохимических производств».

УДК 541.138.3:621.357.3
ББК Г5/6

ISBN 978-5-8265-1100-8

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2012

ВВЕДЕНИЕ

Традиционным химическим технологиям присущи многие недостатки: образование большого количества сильнозагрязнённых сточных вод; накопление значительного количества трудноутилизуемых отходов минеральных солей, а также сложность создания унифицированных производств с быстрой сменой ассортимента производимых малотоннажных продуктов, обусловленная разнообразием необходимых окислителей или восстановителей [1]. Эти недостатки приводят к серьёзным экологическим последствиям.

Перспективным направлением снижения отрицательного воздействия химической промышленности на окружающую среду является разработка производств на основе электрохимических процессов, позволяющих отказаться от применения химических окислителей и восстановителей, существенно сократить или полностью исключить образование отходов минеральных солей, более эффективно использовать исходное сырьё и материалы.

Замена химических стадий на электрохимические в процессах синтеза неорганических и органических веществ позволяет:

- разрабатывать унифицированные технологические схемы производства различных веществ (вследствие универсальности окислителя и восстановителя – электрический ток);
- селективно осуществлять процесс, благодаря возможности установления требуемого значения потенциала электрода;
- снижать количество сточных вод и отходов за счёт создания технологий с замкнутым циклом водопользования и исключения химических окислителей или восстановителей.

Указанные возможности электрохимического способа не были в достаточной мере использованы для разработки электрохимических технологий синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов. Производство нанодисперсных порошков оксидов металлов в настоящее время осуществляется традиционными методами химической технологии. Существующие распространённые способы получения ультрамикродисперсного порошка оксида никеля – золь-гель метод, метод «мокрого» сжигания отличаются невысокой производительностью, применением различных токсичных химических реагентов, а также большим количеством выбросов в атмосферу поллютантов, создающих экологические проблемы при промышленной реализации получения порошков оксидов металлов. Так при получении одного килограмма нанодисперсного порошка оксида никеля методом «мокрого» сжигания в атмосферу выбрасывается около 336 дм³ диоксида азота. При получении одного килограмма оксида никеля гомогенным золь-гель

методом образуется 0,64 дм³ азотной кислоты и 2,2 дм³ этанола, термическое разложение которых приводит к образованию диоксида азота объёмом 360 дм³ и 1672 дм³ диоксида углерода.

Таким образом, используемые в технологии способы получения нанодисперсного порошка оксида никеля сопровождаются значительными выбросами в атмосферу загрязняющих веществ. В связи с этим необходима разработка достаточно простых и экологически безопасных способов синтеза нанодисперсного порошка оксидов металлов. Этим требованиям отвечает электрохимический синтез на переменном синусоидальном токе, поскольку в процессе не применяются какие-либо опасные и токсичные вещества и возможна организация производства с замкнутым циклом использования реагентов и воды.

В предлагаемой монографии рассмотрены:

- методологические подходы к разработке научных основ электрохимических процессов производства нанодисперсных порошков оксидов металлов;
- влияние нестационарных режимов проведения электрохимических процессов на качество целевых продуктов;
- влияние частоты переменного тока на технологические характеристики процесса;
- влияние плотности тока на технологические характеристики (выход по току и электроэнергии) процесса синтеза порошков оксидов металлов на переменном токе;
- масштабный переход от лабораторных установок к опытно-промышленным;
- инженерная методика расчёта электродного блока электролизера для синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов на переменном токе.

В монографии представлены впервые полученные данные вольт-амперного и осциллографического исследований электрохимического поведения никеля, железа и их оксидов на переменном токе.

Описана разработанная авторами монографии установка на базе модуля «АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB» и персонального компьютера для изучения механизма электродных процессов методом осциллографической вольтамперометрии на металлических электродах (с измерением электродного потенциала относительно электрода сравнения).

Монография предназначена для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области электрохимии, технологии электрохимических производств неорганических соединений, а также для преподавателей учебных курсов «Физическая химия», «Электрохимия» и «Технология электрохимических производств».

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

1. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ВЕЩЕСТВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

1.1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ВЕЩЕСТВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Анализ литературных источников по проблеме разработки способов получения веществ электрохимическим методом показывает необходимость предварительного комплексного исследования, включающего в общем случае: изучение электродного поведения реагентов, промежуточных веществ и продуктов электрохимических реакций с целью установления механизма процесса и условий проведения препаративного синтеза; определение устойчивости электродных материалов в условиях синтеза целевого продукта; нахождение производственных факторов (режимов осуществления и аппаратурного оформления процессов) для оптимизации технологии синтеза целевого продукта.

Данные этих исследований позволяют найти условия препаративного электрохимического синтеза, на базе которого составляют лабораторный регламент; при разработке последнего отрабатываются основные требования к аппаратурному оформлению химико-технологической схемы и режимам работы опытно-промышленной установки. Испытания опытно-промышленной установки дают представление о возможности масштабного переноса полученных результатов и перехода к этапу организации промышленного выпуска продукта.

Объём и характер предварительных исследований определяется в каждом конкретном случае отдельно, так как глубина электрохимических исследований поведения интересующих экспериментатора веществ по литературным данным может быть различна, а для осуществления успешного электрохимического синтеза иногда возможно ограничиться минимальными сведениями, указывающими на вероятность получения целевого вещества. Однако здесь уместно заметить, что получение положительного или отрицательного результата и в этом случае не снимает необходимости последующего более полного изучения процесса для осуществления, масштабирования и оптимизации в целом технологии синтеза продукта.

Продуктивность такого подхода к разработке новых технологий будет показана на примере создания научных основ процессов электрохимического синтеза важного для получения углеродных наноматериалов предкурсора катализатора – оксида никеля, производство которого в настоящее время испытывает серьезные трудности технологического, экономического и экологического порядка.

1.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ОКСИДА НИКЕЛЯ

Получение нанодispersных порошков оксида никеля и создание нанокomпозитов на его основе является важным направлением развития современной нанотехнологии. Нанодispersный порошок оксида никеля используют как электродный материал, в катализе, в том числе в синтезе углеродных нанотрубок и углеродных наноматериалов как активный элемент газовых сенсоров. На основе сложных смесей оксидов никеля и кобальта разрабатывают высокоэффективные сверхчастотные диэлектрики.

Нанодispersные порошки оксида никеля получают различными способами: осадительный пиролиз, органометаллическая сополимеризация, золь-гель технология, гидротермальный синтез, осаждение мочевиной, карбонатами щелочных металлов и аммиаком. Эти методы условно разделяют на три группы: химические, физические и физико-химические способы.

1.2.1. ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ

К химическим способам относится газофазное осаждение, восстановление в твёрдой и жидкой фазе, пиролиз соединений и золь-гель технологии. Основными условиями получения дисперсных порошков химическим методом является удаление реакции от состояния равновесия, большой избыток свободной энергии и сочетание высокой скорости образования зародышей новой фазы при твёрдотельных превращениях с малой скоростью их роста. В большинстве случаев эти условия можно реализовать, выбрав такую температуру, при которой химическая реакция идёт достаточно быстро, а диффузия в твёрдых продуктах и перенос через газовую фракцию ещё заторможен.

Золь-гель технология [1–2] осуществляется с использованием разных приёмов получения нанокomпозитных материалов (рис. 1.1).

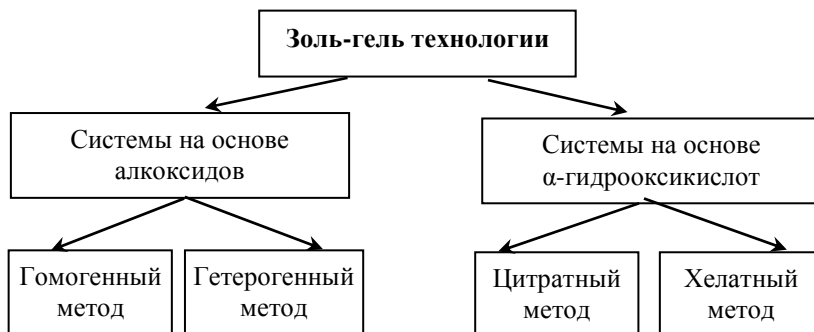
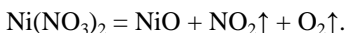
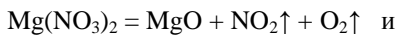


Рис. 1.1. Разновидности золь-гель технологий

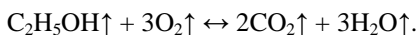
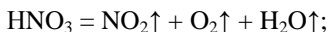
Золь-гель процесс представляет собой технологию получения оксидов металлов на основе превращения гомогенных растворов солей в золь и далее в гель.

Например, оксиды магния и никеля образуются при протекании реакций

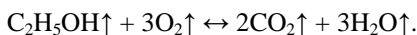


Основным недостатком этого метода являются значительные выбросы в атмосферу загрязняющих веществ. В частности, 336 дм³ диоксида азота на получение одного килограмма нанодисперсного порошка оксида никеля методом «мокрого» сжигания.

При получении одного килограмма оксида никеля гомогенным золь-гель методом образуется 0,64 дм³ азотной кислоты и 2,18 дм³ этанола, термическое разложение которых приводит к образованию диоксида азота объёмом 360 дм³ и 1672 дм³ диоксида углерода. В результате термического воздействия происходят следующие реакции:

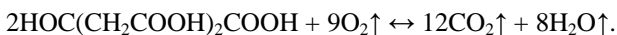


Одна из стадий получения никелевого катализатора гетерогенным золь-гель методом – синтез прекурсора никелевого катализатора методом соосаждения:



Во время химической реакции происходит гидролиз комплекса аммиака, полученного растворением нитрата никеля в водном растворе нашатырного спирта. Побочным продуктом реакции является нитрат аммония, который удаляют промыванием водой. Для получения одного килограмма катализатора необходимо потратить 10 дм³ промывной воды для удаления 1,714 кг образовавшегося нитрата аммония. При разложении этанола объёмом 1,07 дм³ образуется 821,3 дм³ диоксида углерода.

Синтез катализатора с использованием лимонной кислоты (цитратный метод) сопровождается выделением значительного количества оксидов азота и углерода. Реакция протекает по уравнению



При получении одного килограмма катализатора выделяется 804,5 дм³ диоксида азота и 4827,4 дм³ диоксида углерода.

Способ [3] получения оксидов никеля включает приготовление раствора нитрата никеля, его термическую обработку в присутствии водяного пара, конденсацию выделяющихся газов с образованием азотной кислоты и возвратом её на стадию приготовления раствора. Перед термической обработкой исходный раствор упаривают до концентрации не менее 1,1 кг/дм³, а водяной пар на стадии термической обработки используют в качестве сжижающего агента в аппарате кипящего слоя. Это довольно-таки сложный технологический процесс со значительными затратами энергии.

Синтез наноразмерных частиц оксида никеля проводят также осаждением его из азотнокислых растворов в этаноле или пропаноле разбавленным раствором гидроксида натрия при температуре 333...353 К, с последующим промыванием осадков водой и просушиванием при температуре 323 К [4]. Полученные гидратированные оксиды никеля NiO·nH₂O имеют удельную поверхность 280 мг/см². Одной из проблем проведения этого процесса в водных растворах является агломерация ультратонких частиц. Для предотвращения их слипания используют органические жидкости, в том числе спирты. Этот способ дорог и малопроизводителен. Он находит применение только в лабораториях и для специальных целей.

Наночастицы никеля синтезируют и радиационно-химическим методом в обратных мицеллах [5]. Для приготовления раствора используется кристаллогидрат нитрата никеля и тридистиллированную воду. Для получения обратных мицелл в качестве поверхностно-активного вещества применяют бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, в качестве растворителя – изооктан.

Был предложен способ получения нанодисперсных частиц оксида никеля химическим восстановлением из водных растворов солей никеля [6]. В качестве стабилизатора используется 1% водный раствор поливинилового спирта, в качестве восстановителя – боргидрид натрия. При этом концентрацию сульфата никеля варьировали в пределах 0,1...0,001 моль/дм³, а боргидрида натрия от 1,0 до 0,01 моль/дм³. Реакция восстановления при больших концентрациях соли протекает практически мгновенно. При малых концентрациях длительность процесса увеличивалась до 3...4 мин. Полученная суспензия оказывается весьма устойчивой и сохраняется во взвешенном состоянии более недели. Размеры частиц, находящихся в этом растворе, определяли на фотоизмерителе SKC-2000S (Япония). Установлено, что средний радиус частиц равен 0,28 мкм, при большой асимметрии кривой распределение в сторону увеличения размера частиц.

Известен способ [7] выделения порошка никеля из отработанных растворов химического никелирования восстановлением его из растворов гипофосфитом натрия. Этот способ отличается от известных тем, что с целью снижения содержания ионов никеля в растворе до предельно допустимых концентраций в отходах гальванических производств восстановление никеля проводят в присутствии порошка никеля при рН 6,5...7,0 и температуре 338...343 К. Соотношение содержания ионов никеля и гипофосфита натрия равно 1 : 5.

1.2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ

К ним относятся приёмы, основанные на процессах испарения и конденсации. Порошки образуются в результате фазового перехода пар – твёрдое тело или пар – жидкость – твёрдое тело в газовой фазе либо на охлаждаемой поверхности.

Разработан новый технологический процесс производства нанодисперсного порошка никеля в атмосфере воздуха, аргона, азота, гелия или ксенона с использованием ускорителей электронов [8]. Процесс заключается в испарении твёрдых природных или техногенных исходных материалов с последующим быстрым охлаждением высокотемпературного пара и конденсацией вещества в виде наночастиц. Последние могут иметь различные размеры от 10 до 500 нм. Один из ускорителей электронов непрерывного действия серии ЭЛВ с мощностью 100 кВт, промышленно выпускаемый ИЯФ имени Г.И. Будкера, используется для испарения и является основным высокотехнологичным компонентом процесса. Отличительным свойством ускорителя является выпуск концентрированного пучка электронов непосредственно в атмосферу с плотностью мощности до 5000 кВт/см² при атмосферном давлении. Процесс обеспечивает температуру достаточную для испарения любого материала при скорости нагрева более 1000 К/с. Разработанный процесс экологически чист. В нём не используются какие-либо опасные и токсичные материалы и составляющие, в отличие от существующих промышленных способов. Дополнительным преимуществом является меньшее число стадий производства. Недостатком этого метода является сложность оборудования и высокие затраты электроэнергии.

Порошки нанодисперсных частиц оксида никеля получают электрическим взрывом никелевой проволоки диаметром 0,33 мм и длиной 227 мм [9]. Разрядный контур имеет индуктивность 0,5 мкГн и ёмкость батареи конденсаторов 3,2 мкФ. Для необходимого перегрева проволоки необходимо применять зарядное напряжение от 10 до 33 кВ. Взрыв проводится при нормальном давлении в смеси азота и кислорода при концентрации последнего от 10 до 30%. При этом уста-

новлено, что снижение перегрева и повышение концентрации кислорода позволяют получить порошки с размерами частиц около 15 нм при взрывах в газовой среде с нормальным давлением. Поскольку в режиме горения получается смесь нанодисперсного порошка с остатками неиспарившихся капель, размер которых может достигать десятков микрометров, газовый тракт установки содержит различные устройства сепарации частиц. Выход фракции порошка с размером частиц менее 100 нм составляет около 15% от массы взорванной проволоки при взрывах с низким перегревом и возрастает до 30% при коэффициенте перегрева, равном единице. Снижение концентрации частиц в потоке за счёт увеличения поперечного сечения труб пневмотракта и диаметра циклонов существенно улучшает сепарацию порошка и увеличивает массу получаемой нанодисперсной фракции. Получаемые частицы имеют разнообразную структуру как монокристаллическую, так и поликристаллическую.

Сотрудниками Института сильноточной электроники СО РАН г. Томск были обобщены основные закономерности образования нанодисперсных порошков при электрическом взрыве проволоки. Показано, что для получения порошков существенную роль играет однородность теплового потока, которая может быть нарушена процессами, связанными с действием сил поверхностного натяжения, магнитогидродинамических неустойчивостей перетяжечного типа и со сканированием тока. Размер частиц зависит от скорости нагрева, уровня введённой энергии, радиуса проволоки, её начальной микроструктуры и характеристик окружающей среды (плотности, химической активности, электрической прочности) [10].

1.2.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ

К физико-химическим способам относятся процессы испарения и конденсации, сопровождающиеся протеканием химических реакций, электроосаждение, сушка вымораживанием.

В процессах испарение–конденсация химическая реакция может протекать как спонтанно, так и принудительно в созданных для неё специальных условиях. Спонтанная химическая реакция происходит при образовании оксидов металлов с помощью электрической дуги в воздухе (электродами служат металлы и сплавы) и при получении Ni, Fe и W из соответствующих оксидов с помощью электрической дуги в водородной среде. Примерами создания специальных условий для химической реакции могут быть процессы, в которых контролируют степень поверхностного гидроксирования нанодисперсных частиц (регулирование содержания воды в среде, где происходит конденсация),

или процессы, в которых создают реакционную среду для поддержания реакции в паре.

Нанодispersный порошок оксида никеля может быть получен с помощью метода сушки вымораживанием [11, 12]. Из исходных материалов, в частности солей металлов, приготавливают раствор необходимого состава, который быстро замораживают путём распыления в камеру с криогенной средой (например, с жидким азотом). Затем давление газовой среды над замороженными гранулами уменьшают таким образом, чтобы оно было ниже точки равновесия образовавшейся при охлаждении системы. Затем гранулы нагревают в вакууме до возгонки растворителя. Полученный продукт состоит из тончайших пористых гранул одинакового состава. Дальнейшая их обработка зависит от назначения конечного порошка. Прокаливанием гранул в воздухе можно получить оксиды никеля, а восстановлением – порошок соответствующего металла.

Порошок никеля получают электролизом аммиачных растворов сернокислого никеля (исходным материалом является $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Электролит содержит 5...15 г/дм³ никеля (Ni^{2+}), 75...80 г/дм³ сульфата аммония, 2...3 г/дм³ серной кислоты, 40...50 г/дм³ хлорида аммония и до 200 г/дм³ хлорида натрия [11, 12]. Электролиз ведут при температуре электролита 308...323 К, плотности тока 1000...3000 А/м² и напряжении на ванне 10...15 В. Выход по току составляет до 94%, а расход электроэнергии около 3000 кВт·ч/т.

1.2.4. ВЫВОДЫ И НАПРАВЛЕНИЕ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Большинство описанных методов получения нанодispersных порошков металлов на нынешнем уровне их развития не позволяют контролировать рост частиц в такой степени, чтобы получить нанодispersные частицы определённого состава и одинакового размера, а также синтезировать порошки с заданными физико-химическими свойствами, за исключением получения порошков металлов на постоянном токе. Но этот способ осложнён использованием и обслуживанием дорогостоящего оборудования для выпрямления переменного тока, увеличения за счёт этого производственных площадей. Поэтому важнейшей задачей в развитии технологии производства ультрадисперсных сред является переход от стадии накопления данных и эмпирической обработки технологии к стадии управляемого получения нанодispersных структур в строго регулируемых условиях.

В последнее время получило развитие новое перспективное направление синтеза нанодispersных порошков оксидов металлов –

электролиз с использованием переменного тока. Направленный электрохимический синтез является одним из удобных и доступных путей формирования металлосодержащих порошков. Использование электролиза – экологически чистого и дешевого процесса – позволяет создавать новые материалы с заданными физико-химическими характеристиками.

1.3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Переменный ток находит широкое применение в различных областях производства. Используя переменный ток, можно осуществлять разнообразные окислительно-восстановительные электрохимические реакции в растворах с участием или без участия материала электродов. В частности, при электролизе на переменном токе могут протекать процессы разрушения металлов с образованием нанодисперсных порошков. При этом неизбежно возникает вопрос об электрохимическом поведении материала электродов, с точки зрения его устойчивости при наложении переменного тока.

Применение различных форм переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процессы анодного растворения, устранить пассивацию электрода, а также значительно упростить технологию производства нанодисперсных порошков. Обнаружено, что при одинаковых плотностях тока напряжение при использовании переменного тока почти в два раза ниже, чем при использовании постоянного, что делает процесс энергетически более выгодным [13]. К тому же установлено [14], что размер частиц и характеристика пористой структуры материалов при проведении процесса на переменном токе обеспечиваются заданными параметрами электролиза (плотностью переменного тока, составом и концентрацией раствора электролита) и режимами последующей обработки. Следовательно, при определённых параметрах процесса можно получить нанодисперсные порошки с заданными свойствами.

Изучение электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока важно не только для установления эффективных условий синтеза чистых оксидов металлов, но и для определения коррозионной стойкости конструкционных металлических материалов под действием токов промышленной частоты. Закономерности процессов на металлах, протекающих с использованием переменного тока, сложны и малоизученны.

Влияние переменного тока на скорость растворения металлов периодически рассматривалась в литературе [14 – 25]. Опубликованный

материал, как правило, содержит опытные данные о зависимости скорости растворения металлов от частоты и плотности переменного тока, от состава и температуры электролита.

При прохождении переменного тока через раствор электролита, казалось бы, не должны были уменьшаться или увеличиваться массы электродов, так как при изменении направления тока количество металла, перешедшего в раствор в анодный полупериод должно компенсироваться количеством металла, выделившегося в катодный полупериод. Однако известно немало примеров, показывающих возможность разрушения металлов симметричным переменным током. Такой процесс возможен, если при смене полярности напряжения продукт анодной реакции не восстанавливается полностью в катодном полупериоде тока.

При электролизе [15] с использованием переменного тока изменение потенциала электрода происходит в условиях далёких от состояния равновесия, что обуславливает протекание целого ряда электродных реакций. При этом становится возможным образование обладающих дефектной структурой оксидных продуктов с различной степенью окисления металла. Цикличность поляризующего напряжения вызывает протекание на поверхности электрода двух последовательных процессов: первый – образование оксидных зародышей (анодный полупериод тока); второй – разряд протонов с выделением водорода, который способствует отрыву оксидной частицы от поверхности (катодный полупериод тока). Если допустить, что в анодный полупериод реализуются механизмы образования зародышей такие же, как и на постоянном токе, то следует ожидать формирования нанодисперсных структур, поскольку время протекания стадии роста зародышей будет ограничено частотой изменения полярности электродов. В катодный полупериод тока оксидная плёнка не успевает восстановиться полностью из-за различия скоростей прямой и обратной реакции. Нанодисперсные частицы, в силу слабых адгезионных сил, отрываются от поверхности электрода и переходят в раствор электролита, образуя коллоидную систему.

Наложение переменного тока способствует разрушению в растворах электролитов благородных металлов – платины [16], родия [17], серебра [18]. Так в солевых растворах сульфата или хлорида натрия при плотности тока 1 А/см^2 , частоте 50 Гц и температуре 313 К наблюдается разрушение платины со скоростью $0,02 \dots 0,06 \text{ г/см}^2\text{ч}$. Механизм разрушения платины, по мнению авторов, состоит в образовании в катодный полупериод интерметаллических соединений типа Pt(Na), которые разлагаются в анодный полупериод, причем лимитирующей стадией процесса является скорость образования сплава. Максимальное

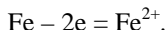
разрушение в этих условиях происходит при частоте тока 50...70 Гц, а выше 200 Гц оно практически не наблюдается. Протекающие на серебряном электроде процессы при его окислении асимметричным переменным током рассмотрены в [18]. Окисление серебра в растворе щёлочи с использованием постоянного тока протекает в две стадии, каждой из которых соответствует определённое значение потенциала. На первой ступени происходит окисление серебра до Ag_2O , а на второй – до AgO . При более положительном потенциале наблюдается окисление ионов гидроксила до кислорода. При окислении серебряного электрода на переменном токе наблюдается другой путь образования оксидов серебра. Процесс проходит через промежуточную стадию образования Ag_2O_3 , в отличие от непосредственного окисления Ag_2O в AgO . Наиболее полно процесс растворения металлов на переменном токе рассмотрен в работе Ю.Н. Михайловского [19]. Автор выделяет две группы металлов, коррозионное поведение которых при наложении переменного электрического тока на электроды различно: первая группа – металлы, корродирующие в обычных условиях с кислородной деполяризацией (Cu, Fe, Pb, Sn, Zn и др.); вторая группа – электроотрицательные металлы (Mg, Al, Ti, Ta, и др.). На металлах первой группы в нейтральных электролитах в катодный полупериод тока протекает преимущественно восстановление собственных ионов. На металлах второй группы, напротив, в катодный полупериод тока почти полностью исключена возможность восстановления собственных ионов. Основной катодной реакцией на этих металлах является разряд ионов водорода. Поскольку общий материальный баланс процесса коррозии, определяется скоростью катодной реакции, не связанной с разрядом собственных ионов, можно ожидать, что скорость коррозии металлов второй группы при поляризации переменным током будет во много раз больше скорости коррозии металлов первой группы.

Заслуживает внимания работы [20, 21], авторы которых исследовали процесс разрушения никеля в щелочных растворах электролитов на переменном токе. По данным этих работ, никель устойчив к коррозии до плотности переменного тока $0,5...2 \text{ А/см}^2$ и частоте 50 Гц в 2 М растворах гидроксида калия или натрия. Скорость коррозии при этом составляет лишь десятые доли $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{час})$. В растворе гидроксида лития следы разрушения можно заметить только при плотностях тока более 3 А/см^2 . Установлено, что разрушение никеля связано с превращением в твёрдой фазе оксидов при потенциалах, лежащих до потенциалов выделения кислорода. Опыты показали, что скорость разрушение никеля сильно зависит от величин плотностей тока в катодные и анодные полупериоды. Для $i_k = 1 \text{ А/см}^2$ максимальная скорость про-

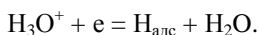
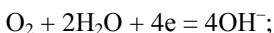
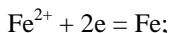
цесса наблюдается при $i_a = 0,25 \text{ А/см}^2$ во всех исследуемых растворах. Величина максимальной скорости процесса зависит от природы катиона и убывает в ряду KOH , NaOH , LiOH . В растворе гидроксида калия скорость разрушения никеля составляет $27 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, а в растворе гидроксида лития – $15 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$. Методом экстремального планирования эксперимента было установлено, что максимальная скорость разрушения никеля в 2 М растворе KOH наблюдается при катодной плотности тока $3,25 \text{ А/см}^2$, анодной плотности тока $0,55 \text{ А/см}^2$, температуре раствора электролита 310 К, частоте переменного тока 52 Гц и составляет $57 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$.

Растворение никеля в концентрированных растворах щёлочи при наложении переменного тока (50 Гц), температуре 343 К и плотности тока $2,5 \text{ А/см}^2$ протекает с образованием гелеобразных трудно фильтруемых дисперсных систем со скоростью $24 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ [22]. После отмывки продуктов электролиза от электролита и сушки их при температуре 378...383 К удельная площадь поверхности полученных осадков составляет $160,3 \text{ м}^2/\text{г}$, а суммарный объём пор достигает $0,6244 \text{ см}^3/\text{г}$. Именно такие характеристики твёрдых тел предпочтительны при проведении протекающих в диффузионной области процессов сорбции и катализа. Однако авторами не проводились исследования поведения никеля в щелочных растворах на асимметричном переменном токе. Также в данной работе не изучалось влияние частоты переменного тока на скорость разрушения металлов. Кроме того, не учитывалась доля ёмкостных токов, идущих на перезарядку двойного электрического слоя, что приводит к неточностям в расчётах. Как известно из работ [20, 21], применение асимметричного переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процесс разрушения никелевых электродов. Металлический никель способен растворяться в разбавленных растворах серной и соляной кислоты как под действием переменного, так и постоянного токов [23]. Скорость растворения никеля в последнем случае очень мала. Влияние переменного тока промышленной частоты на растворение никеля в сернокислых растворах описано в работах [24 – 27]. Так, в работе [24] приведены результаты исследования влияния плотности тока ($50 \dots 500 \text{ А/м}^2$), концентрация серной кислоты ($10 \dots 100 \text{ г/дм}^3$) и температуры электролита ($293 \dots 333 \text{ К}$) на выход по току никеля. Авторами [24] выявлены условия, необходимые для достижения максимальной скорости растворения никеля: плотность тока около 2 А/см^2 ; температура электролита 333 К, концентрация серной кислоты 200 г/дм^3 . Показано, что максимальная скорость растворения никеля на переменном токе составляет $780 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, а на постоянном токе – $80 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$.

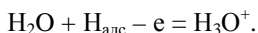
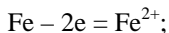
Окисление железа переменным синусоидальным током (50 Гц) в растворах хлоридов NaCl + KCl показало, что торможение анодного и особенно катодного процесса при поляризации переменным током гораздо меньше, чем при действии постоянного тока [28]. Сравнительно слабую поляризацию железа переменным током в нейтральном растворе авторы связывают с большой величиной ёмкости двойного электрического слоя электрода и с беспрепятственным протеканием реакции



Угол сдвига фаз при увеличении плотности тока уменьшается от 80° при плотности тока 5 мА/см² до 65° при плотности тока 60 мА/см². Это свидетельствует о том, что через железный электрод проходит переменный ток, связанный не только с протеканием электрохимических реакций, но и с зарядением двойного электрического слоя. Торможение электрохимических реакций при поляризации железа переменным током в кислом электролите (0,1 N NH₄Cl + 0,4 N NaCl) также меньше, чем при поляризации постоянным током [29 – 31]. Однако, если рассчитать долю ёмкостного тока из величины угла сдвига фаз и исключить её из общего поляризующего тока, то поляризационные кривые для постоянного и переменного тока сближаются. При поляризации железного электрода переменным прямоугольным током (до плотностей тока 16 мА/см²) в электролите указанного выше состава основной катодной реакцией является разряд ионов водорода. Таким образом, при наличии в среде деполяризующих веществ (например, пероксида водорода), потенциалы восстановления которых лежат положительнее –0,4 В, поляризация железа переменным током будет сопровождаться интенсивным растворением железа. При поляризации железа переменным током частотой 50 Гц в течение анодного полупериода в основном протекает реакция ионизации металла, а в кислых средах – также и реакция ионизации адсорбированного водорода. В катодный полупериод тока принципиально возможны, по крайней мере, три реакции:



В кислых средах (при pH меньше 3,0) доля первых двух реакций уменьшается, а основной катодной реакцией становится восстановление ионов гидроксония. Анодное растворение железа и окисление адсорбированных атомов водорода на переменном токе описывается уравнениями



Влияние частоты переменного тока на скорость растворения металлов в общем случае определяется наличием ёмкостного тока [28], медленными процессами диффузии ионов металла в коррозионную среду и ограниченным временем образования и разрушения пассивирующих слоёв [29]. С увеличением частоты переменного тока при постоянной плотности тока возрастает доля тока, которая идёт на перезарядку двойного электрического слоя. При этом уменьшается скорость растворения железа [30, 31]

В работе [32] было установлено, что при температуре 323 К продукты разрушения меди в растворе серной кислоты состоят в основном из порошка металлической меди со следами оксида меди(I), доля которого увеличивается с ростом концентрации кислоты. Процесс восстановления, протекающий на частично окисленной поверхности и при более высоком перенапряжении, вызывает изменение состояния поверхности электрода; при этом происходит переход меди из компактного состояния в порошкообразное.

Растворение титана и его сплавов в растворе серной кислоты при наложении переменного тока также протекает интенсивней, чем на постоянном [33]. Было установлено, что скорость растворения металла тем выше, чем быстрее снимается пассивирующий слой в катодный полупериод. С увеличением концентрации серной кислоты скорость образования пассивирующей плёнки во время анодного полупериода уменьшается. По этой причине в более концентрированной кислоте в течение анодного полупериода металл беспрепятственно растворяется. При поляризации титановых сплавов синусоидальным переменным током частотой 50 Гц в зависимости от условий и параметров электрохимического окисления на поверхности формируются анодные слои, отличающиеся составом, физико-механическими и химическими свойствами. Быстрое чередование отрицательной и положительной полуволны приводят к разряду гидроксониевых ионов с выделением атомарного водорода и формирование тонкослойных участков TiH, образующих гальваническую пару с основой. В анодный полупериод протекают две параллельные реакции – растворение гидридной фазы и неполное окисление поверхности электрода. Связь Ti–H ослабляется с увеличением концентрации электронов в гидриде. На частоте 50 Гц выделяющийся водород не успевает уйти вглубь основы. Это приводит к снижению содержания водорода в поверхностном слое.

Возможность значительной интенсификации процесса растворения вольфрама с применением переменного тока показана в [34], а в [35] изучено влияние частоты переменного тока на выход по току, скорость растворения и удельный расход энергии при электрохимическом растворении вольфрама, молибдена и рения в щелочном электролите. В этих работах показано, что выход по току и скорость растворения

металлов снижаются, а удельный расход энергии увеличивается с ростом частоты тока. Снижение выхода по току и скорости растворения с увеличением частоты объясняется ростом ёмкостной составляющей поляризующего тока (ёмкостное сопротивление электрода уменьшается при увеличении частоты).

В работах [36 – 40] показано, что на скорость электрохимического окисления и свойства полученного TiO_2 влияют состав и концентрация гидроксида натрия в растворе (5...50%), плотность переменного тока ($0,5...2,5 \text{ A/cm}^2$) и температура электролита (323...363 К). Разработана регрессивная модель, адекватно описывающая электрохимическое окисление металлического титана, и установлены оптимальные параметры проведения процесса электролиза ($2,54 \text{ A/cm}^2$; концентрация гидроксида натрия – 49,1%; температура – 336 К). Также было установлено, что с увеличением плотности тока от 1,5 до $2,5 \text{ A/cm}^2$ удельная площадь поверхности возрастает с 87,2 до $162 \text{ м}^2/\text{г}$, а суммарный объём пор – с 0,156 до $0,238 \text{ см}^3/\text{г}$ (концентрация гидроксида натрия – 46,5%). При увеличении концентрации NaOH в растворе с 45 до 49,1% удельная площадь поверхности уменьшается с 180 до $118 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объём пор снижается с 0,32 до $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ ($i = 2 \text{ A/cm}^2$). Также было установлено, что с ростом температуры прокаливания в интервале 373...1109 К наблюдается снижение удельной площади поверхности. Установлено, что с увеличением содержания ионов натрия в гидратированном диоксиде титана до 5% сдвигает начало фазового перехода анатаза в рутил в область более низких температур.

Возможность анодного растворения кобальта под действием постоянного тока в сернокислых электролитах с преимущественным протеканием на катоде необратимого процесса восстановления кобальта и электрохимической реакции выделения водорода позволяет ожидать положительных результатов и при использовании переменного тока. Электрохимическое поведение кобальта при наложении переменного тока в растворе серной кислоты было исследовано в [41]. Максимальная скорость растворения кобальта в растворе серной кислоты с концентрацией 100 г/дм^3 при плотности тока 2 A/cm^2 и частоте 20 Гц составляет $1900 \text{ мг}/(\text{см}^2 \text{ ч})$, что на 5% превышает таковую при использовании частоты 50 Гц. Установлена нецелесообразность использования для растворения кобальта отличной от промышленной частоты переменного тока. Повышение скорости растворения кобальтового электрода при наложении переменного тока объяснено уменьшением перенапряжения электродных реакций, значительным снижением диффузионных затруднений и изменением состояния ионов, участвующих в электрохимической реакции на переменном токе (увеличение подвижности частиц за счёт их частичной или полной дегидра-

тации, уменьшение вязкости электролита и другие физико-химические изменения состояния ионов в растворах).

В работе [42] описано поведение цинка при наложении переменного тока в растворе хлорида натрия. Обнаружено, что максимальная скорость разрушения цинка наблюдается в 3% растворе NaCl при температуре раствора электролита 363 К, плотности тока $1,5 \text{ А/см}^2$ и составляет $0,016 \text{ г/(см}^2\text{ч)}$. Показано влияние плотности тока и температуры термообработки на фазовый состав продукта электрохимического окисления металлического цинка [43]. Найдено, что в результате электролиза образуется смесь оксида и гидроксида цинка, независимо от плотности тока. В работе [44] определено влияние плотности переменного тока и температуры электролита на удельную поверхность и пористость оксида цинка. Удельная поверхность полученного оксида цинка составляет $20...35 \text{ м}^2/\text{г}$. Показано, что для сохранения развитой поверхности полученного оксида цинка термообработку необходимо проводить при $523...873 \text{ К}$.

Переменный ток применяется для растворения вторичного никелевого сырья и магнитной фракции файнштена [45 – 47]. Преимуществами этого процесса, по сравнению с постоянноточковым, является увеличение производительности и отсутствие дорогостоящего оборудования для выпрямления переменного тока. Растворение металлизированных никель-кобальтсодержащих промышленных продуктов и отходов под действием переменного тока позволяет исключить ряд пирометаллургических операций, перевести в раствор металлы подгруппы железа, сконцентрировать платиновые металлы в твёрдом остатке, повысить степень извлечения платиновых металлов, никеля и кобальта. Также переменный ток используется для электролитического рафинирования черного никеля [48]. Разработан и проверен в укрупнённом лабораторном масштабе метод получения $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из вторичного никелевого сырья (лома и обрезков катодного никеля) растворением под действием переменного тока промышленной частоты с использованием насыпных электродов [49]. Полученный продукт ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) по содержанию основного вещества соответствует марке «ч».

Методом математического планирования эксперимента с использованием трёхфакторного ротатбельного плана 2-го порядка проведена оптимизация процесса анодного растворения отходов металлического вольфрама в аммиачном электролите [50]. Переменные параметры: частота тока ($16,3...200 \text{ Гц}$), температура ($294...311 \text{ К}$) и сила тока ($0...200,5 \text{ мА}$). На основе статистической обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии и определены следующие оптимальные параметры электрохимического передела: частота переменного тока 50 Гц , температура 303 К , плотность тока $3,5 \text{ кА/м}^2$ и выше. В этом режиме выход по току составляет около 100%, что сви-

детельствует о минимальном развитии вторичных реакций в данном процессе. Выполненные исследования связаны с физико-химическим обоснованием электрохимических методов переработки металлических отходов редких тугоплавких металлов.

Особый интерес представляет исследование электрохимического и коррозионного поведения при поляризации переменным током таких электроотрицательных элементов, как алюминий и магний. Учитывая высокую реакционную способность алюминия, особенно в виде порошка, его используют во взрывчатых веществах и твёрдом топливе для ракет. Поскольку [19] стационарные потенциалы алюминия и магния в нейтральных средах по крайней мере на 1 В положительнее соответствующих обратимых потенциалов, при поляризации переменным током в катодный полупериод маловероятна реакция разряда собственных ионов, образующихся в анодный полупериод. Основная реакция в катодный полупериод – разряд ионов водорода. В анодный полупериод тока в средах, в которых алюминий полностью не пассивируется, протекает реакция образования аниона Al^{3+} . Скорость растворения алюминия зависит от плотности переменного тока в различных средах. В нейтральном электролите вплоть до плотности тока $5...7 \text{ mA/cm}^2$ алюминиевый электрод, по мнению авторов, вполне устойчив и практически не растворяется под действием переменного тока. При плотности тока $7...8 \text{ mA/cm}^2$ скорость растворения алюминия резко возрастает. В кислой среде наблюдается рост скорости растворения металла при плотности тока до 4 mA/cm^2 и уменьшение скорости растворения алюминия при плотности тока $4...6 \text{ mA/cm}^2$. После достижения плотности тока 6 mA/cm^2 скорость растворения алюминия вновь возрастает. Торможение процесса растворения алюминия связано с возможностью образования защитной плёнки непосредственно из кислорода воды. Образующаяся в течение анодного полупериода плёнка оксида не успевает разрушиться (депассиватор – ионы хлора). И только при достижении определённого градиента потенциала образующийся оксидный слой разрушается и наблюдается увеличение скорости растворения металла. При плотности тока больше 10 mA/cm^2 скорость коррозии алюминия практически не зависит от среды, а определяется только плотностью тока, что свидетельствует о едином механизме воздействия агрессивных ионов в кислых, щелочных и нейтральных средах. Выход по току процесса растворения алюминия в анодном полупериоде достигает $80...90\%$ от теоретически рассчитанной величины.

Электрохимическое поведение алюминия на переменном токе в растворе гидроксида натрия описано в работах [51 – 55]. Максимальная скорость растворения алюминия $0,840 \text{ г/(см}^2\cdot\text{ч)}$ наблюдалась в 35%-ном растворе гидроксида натрия. Было установлено, что при дей-

ствии переменного тока одновременно с электрохимическим синтезом оксида алюминия происходит очистка продукта от ряда примесей. В первую очередь отмечается снижение содержания кадмия, свинца и железа. Наилучшие показатели по снижению содержания железа достигаются в продукте электролиза алюминия по сравнению с его содержанием в исходном металле (в 20 раз). Высушенные продукты электрохимического окисления алюминия представляют собой аморфные порошки с удельной площадью поверхности более $500 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и преимущественным размером пор $7\text{...}22 \text{ нм}$. При температуре прогрева продуктов электролиза алюминия в интервале $373\text{...}1073 \text{ К}$ наблюдается незначительное уменьшение удельной площади их поверхности. Выше 773 К все продукты представляют собой оксиды высшей степени окисления.

Таким образом, группа электроотрицательных металлов (Al, Mg и др.) характеризуется высокой степенью неустойчивости при действии переменного тока. В средах, где оксидные плёнки на этих металлах могут разрушаться в катодный или анодный полупериод тока, будет происходить интенсивное растворение металлов. В средах, где рассматриваемые металлы пассивируются, скорость их растворения при поляризации переменным током будет зависеть от скорости химического растворения оксидного слоя.

Влияние различных добавок в растворы кислот и щелочей на скорость растворения металлов под действием переменного тока в литературе встречается довольно редко. В работе [56] приведены сведения о том, что большинство поверхностно-активных веществ (ПАВ), являющихся ингибиторами коррозии металлов, при нормальных условиях либо не влияют, либо активируют процесс растворения. Подобный эффект обнаружен для Fe, Co, Ni и ряда двойных сплавов на основе железа в растворах $0,5\text{...}1 \text{ М HCl}$ в присутствии добавок бензойной кислоты и солей пирилия. Анализ гистерезисных зависимостей «амплитуда тока – амплитуда потенциала» показывает наличие адсорбционно-десорбционного цикла, связанного с перераспределением между ёмкостным i_c и фарадеевским i_f токами в соответствующие периоды поляризующего тока, что приводит к изменению направления обхода петель в области амплитуд потенциала $-0,25 \text{ В}$ для кобальта и $-0,48 \text{ В}$ для железа. Повышение температуры приводит к разрыву связи металл-ингибитор из-за возможной десорбции добавки и уменьшении реактивной компоненты нелинейного импеданса электрода и, как следствие, способствует возникновению ингибирующего эффекта. Интервал перехода зависит от природы металла, частоты и плотности тока, концентрации раствора и т.д. На алюминии подобные эффекты имеют противоположный характер.

Таким образом, закономерности электрохимических процессов, протекающих на электродах при наложении переменного тока, сложны. На сегодняшний день нет общей теории, дающей строгую количественную оценку электродных реакций, протекающих под действием токов промышленной частоты из-за искажения формы зависимости тока и потенциала от времени. Также отсутствуют научно-обоснованные рекомендации для оптимизации процессов синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов заданного состава электролизом на переменном токе. Не использованы полностью преимущества электролиза на переменном токе по сравнению с постоянным: возможность использования более высоких плотностей тока при меньшем напряжении на клеммах электролизёра, уменьшение затрат электрической энергии при проведении электрохимических процессов на переменном токе, простота аппаратного оформления.

Открытым остаётся вопрос о влиянии различных добавок на анодное растворение металлов в растворах щелочей на переменном токе. Большой интерес представляет собой изучение возможности интенсификации последней стадии в технологической схеме получения нанодисперсных порошков – отмывки их от раствора электролита, так как эта стадия требует достаточно больших затрат энергии и расхода воды.

Особый интерес представляет изучение механизма анодного разрушения металлов семейства железа в щелочных концентрированных растворах при высоких температурах на переменном токе. Известно, что порошки металлов данной триады являются катализаторами при производстве углеродных нановолокон и нанотрубок. Получение нанодисперсных порошков оксидов данных металлов электролизом на переменном токе приводит к образованию продуктов, обладающих большой удельной поверхностью и пористостью, что очень выгодно при использовании наноматериалов в гетерогенных процессах, протекающих во внутренней диффузионной области.

Кроме того, работ, посвящённых исследованию поведения никелевых электродов в растворах щёлочей при поляризации переменным током мало. Отсутствуют данные по влиянию плотности тока, частоты, формы тока, температуры и концентрации щёлочи на процесс разрушения никеля. Не описаны причины и закономерности этого процесса.

Изучение разрушения никеля в щелочных растворах, выяснение закономерностей этого процесса и влияние на него различных факторов позволит получить необходимые сведения для совершенствования технологии изготовления нанодисперсных порошков его оксидов.

Из вышесказанного следует, что детальное изучение процесса разрушения никелевого электрода в щелочных растворах при наложении переменного тока является важной областью исследования.

1.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ ЩЁЛОЧЕЙ

Электрохимическое поведение никеля в щелочных растворах при поляризации постоянным током изучено довольно хорошо. Большое число опубликованных работ, посвящённых образованию оксидных слоёв на никеле, исторически связано с разработкой и развитием производства щелочных аккумуляторов в шестидесятые–семидесятые годы прошлого столетия. Значительная часть из этих работ посвящена исследованию электрохимического поведения никеля в растворах гидроксида натрия. Анализ трудов, освещающих данную проблематику, показал, что до сих пор нет единого ответа на вопрос о том, как происходит окисление никелевых электродов. С точки зрения одних исследователей [57 – 60], пассивное состояние никеля обязано образованию на его поверхности фазового слоя оксидов переменного состава, при последовательном окислении которых происходят фазовые переходы от одного оксида к другому. Считается возможным образование высших оксидов как непосредственно из металлического никеля, так и из $\text{Ni}(\text{OH})_2$. С другой точки зрения [61 – 63], прямо не отвергается возможность фазовых переходов в процессе окисления – она просто не принимается во внимание. Точно также в работах первой группы исследователей не отвергается возможность постепенных переходов при окислении, но она ими не рассматривается. Особое место в изучении механизма процессов на оксидно-никелевом электроде занимают работы Н.Д. Луковцева в пятидесятых годах двадцатого века [57], который привлёк представления о полупроводниковых свойствах никеля для объяснения ряда экспериментальных фактов (влияния специфической адсорбции катионов, влияние примесей на электрохимическое поведение оксидно-никелевого электрода и т.д.). По мнению Н.Д. Луковцева, скорость анодного и катодного процессов на оксидно-никелевом электроде в растворе щёлочи зависит от адсорбционных и физических свойств оксидов (структурные дефекты, характеристика проводимости, соотношение концентраций основных и неосновных носителей заряда). Гидроксид никеля(II) является полупроводником *p*-типа, электропроводность которого обусловлена наличием в решётке стехиометрического избытка кислорода. Это эквивалентно тому, что некоторое количество ионов OH^- в решётке $\text{Ni}(\text{OH})_2$ замещено ионами кислорода O^{2-} и такое же количество ионов Ni^{2+} заменено ионами Ni^{3+} . Места в кристаллической решётке с недостатками электронов (ион Ni^{3+}) являются электронными дефектами, а места с недостатком протонов – протонными дефектами. Электропроводность такого дефектного кристалла определяется в основном подвижностью электронных дефектов. Высший оксид NiO_2 является полупроводником *n*-типа. При анодной

поляризации, как следует из работ Н.Д. Луковцева, происходит переход протонов с поверхности оксидов через поле двойного электрического слоя в раствор, где они образуют воду за счёт взаимодействия с ионами OH^- .

Поведение оксидно-никелевого электрода при заряджении определяется в основном свойствами NiO_2 , т.е. свойствами полупроводника n -типа. Во время катодной поляризации происходит обратный процесс, а именно, переход протонов из раствора через электрическое поле двойного электрического слоя и захват их протонными дефектами в кристаллической решётке $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При разрядке свойства оксидно-никелевого электрода определяются объёмными свойствами полупроводника p -типа.

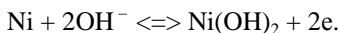
Пассивация никеля, как в щелочной, так и в кислой среде, по мнению А.М. Сухотина [58], обусловлена образованием оксида никеля нестехиометрического состава: $[(\text{NiO})_y(\text{Ni}_2\text{O}_3)_z]$. Перепассивация никеля обусловлена окислением $[(\text{NiO})_y(\text{Ni}_2\text{O}_3)_z]$ в $\beta\text{-NiOOH}$, который электрохимически разлагается с выделением кислорода.

Как установлено в работе [59], после погружения никеля в раствор щёлочи при $E = 0,5$ В образуется соединение $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При циклировании потенциала никелевого электрода в области $0 \dots 0,5$ В слой оксида образуется и восстанавливается обратимо. Упрочнение оксидного слоя и его превращение в фазовый оксид происходит при $E > 0,5$ В. Показано, что трёхслойный фазовый оксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не восстанавливается на поверхности электрода при $E = 0$ В. В области потенциалов выделения кислорода образуется слой оксида состава NiO_2H_x ($x < 1$).

Данные исследования поведения никелевого электрода в растворе щёлочи эллипсометрическим методом и методом циклической вольтамперометрии приведены в [60, 61]. Опыты проводились на воздушно окисленном никелевом электроде. Было установлено, что оксидные слои, сформированные на воздушно окисленном никеле состоят из девяти–десяти монослоёв NiO . В области потенциалов от $-0,9$ В и $-0,4$ В (против Hg/HgO) формируется компактный слой $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiOOH с верхним слоем $\beta\text{-NiOOH}$. Верхний слой полностью удаляется при циклировании в катодную область при потенциалах $+0,2$ В. Оставшийся слой состоит из смеси $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiOOH . При глубокой катодной поляризации порядка $-0,9$ В на поверхности никелевого электрода ещё остается некоторое количество NiOOH .

Было проведено исследование поведения никелевого электрода в $(0,1 \dots 10 \text{ M})$ растворах KOH [62]. После катодной поляризации никеля в указанных растворах в течение трёх минут при $E = -0,4$ В обнаружено три анодных пика тока в области потенциалов: $0,125 \dots 0,175$ В; $0,325 \dots 0,4$ В; $0,9 \dots 0,975$ В соответственно.

Потенциал первого максимума тока лежит в области потенциалов, отвечающей реакции



В связи с этим пассивирование никеля авторы объясняют образованием на поверхности никеля оксида NiO или Ni(OH)₂. Другие пики тока авторы не комментируют.

На основе анализа потенциодинамических *i*, *E* – кривых [63], снятых на никеле в растворе 0,1 М КОН после выдержки электрода при катодной поляризации при *E* = –0,1 В, в течение 0,5...5 минут, был сделан вывод, что появление анодного пика тока при *E* = 0,45...0,5 В обусловлено ионизацией растворённого в никеле водорода. Анодный процесс, наблюдаемый при *E* = 0,0 В в основном связан с окислением водорода, сорбированного никелем при его катодной поляризации. После прекращения катодной поляризации бестоковый потенциал никеля относительно медленно смещается в положительную сторону, а при заданном анодном токе наблюдается протекание двух процессов: окисление адсорбированного водорода и образование оксидов никеля.

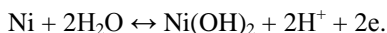
В растворе 0,1 М КОН при бестоковом потенциале на поверхности никеля увеличивается количество адсорбированного водорода [64] вследствие протекания реакции



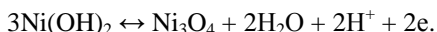
Авторы этой работы делают заключение, что до 0,15 В происходит в основном адсорбция водорода.

При смещении потенциал от 0,2 до 0,5 В на поверхности никеля в растворе 0,1 М КОН формируется монослой оксида со стехиометрической формулой Ni(OH)₂ [65].

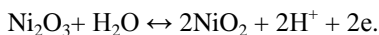
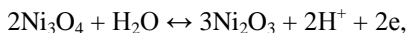
После выдержки электрода в растворе 2 М КОН при *E* = –0,37 В [66] было обнаружено четыре максимума тока в области потенциалов 0...1,6 В. В области первого максимума при *E* = 0,11 В одновременно протекают процессы ионизации водорода и посадки первых порций кислорода согласно реакции



Во второй области потенциалов (0,2...0,7 В) происходит дальнейшее образование гидроксида никеля. Общая толщина плёнки достигает при этом нескольких монослоёв. В третьей области потенциалов (0,7...1,2 В) максимум тока при *E* = 0,9 В отвечает, по мнению авторов, окислению гидроксида никеля по реакции

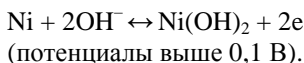
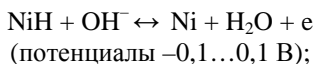
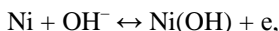
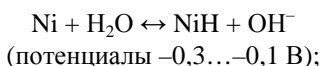


Последующий рост тока и четвёртый максимум в области потенциалов 1,2...1,6 В связан с образованием высших оксидов никеля, что согласуется с потенциалами их образования:



После катодной поляризации при $i_k = 1 \text{ мА/см}^2$ в течение 4000 часов на потенциодинамической кривой авторы [67] наблюдали появление анодных пиков тока в области потенциалов 0,22...0,25 В и при потенциале 0,385 В. Эти пики тока были объяснены ионизацией слабо и прочно связанного водорода. В отсутствие предварительной катодной поляризации пики тока не были обнаружены.

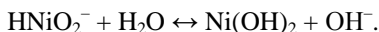
На потенциодинамических кривых [68], снятых от $E = -0,3 \text{ В}$ со скоростью изменения потенциала 5 мВ/с, при $E = 0,4 \text{ В}$ наблюдается анодный пик тока, который объяснен образованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При этом указано на протекание следующих процессов:



В растворах щёлочи ($\text{pH} = 12...14$) в атмосфере воздуха имеет место анодное растворение никеля и адсорбция ионов OH^- [69]. В растворах с низкой концентрацией щёлочи адсорбция ионов OH^- обуславливает высокое перенапряжение анодного растворения никеля. До потенциала $-0,61 \text{ В}$ (н.в.э.) происходит анодное растворение никеля:



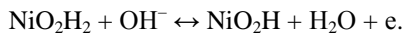
При потенциалах положительнее этого значения выпадает осадок $\text{Ni}(\text{OH})_2$:



При этом пассивация никеля происходит вследствие образования монослоя осадка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в результате адсорбции ионов OH^- .

После погружения никеля в раствор щёлочи при $E = 0,5 \text{ В}$ образуется соединение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [70, 71]. При циклировании потенциала никелевого электрода в области $0...0,5 \text{ В}$ слой оксида образуется и

восстанавливается обратимо. Упрочнение оксидного слоя и его превращение в фазовый оксид происходит при $E > 0,5$ В. Показано, что трёхслойный фазовый оксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ не восстанавливается на поверхности электрода при $E = 0$ В. В области потенциалов выделения кислорода образуется слой оксида состава NiO_2H_x ($x < 1$). В процессе циклирования в интервале потенциалов 1,35...1,5 В протекает реакция



Отмечено, что при циклировании потенциала в области потенциалов 0,03...0,17 В в растворе 2 М КОН со скоростью сканирования 1 мВ/с появляется максимум анодного тока при $E = 0,13$ В, отвечающий снятию слабосвязанной формы адсорбированного водорода [72]. При смещении потенциала электрода в анодную область от $-0,03$ до 0,25 В появляется максимум анодного тока при $E = 0,24$ В, обусловленный снятием прочно связанной формы сорбированного водорода и началом окисления поверхности электрода. Образующиеся оксиды полностью восстанавливаются при смещении потенциала электрода до 0 В. Если потенциал электрода сместить до значения отрицательнее обратимого водородного электрода, то на последующей анодной кривой опять появится максимум тока при $E = 0,13$ В. Таким образом, в области потенциалов 0,1...0,15 В происходит ионизация сорбированного водорода. Наличие задержки потенциала на кривых заряд–потенциал при потенциале 0,2 В авторы этого исследования объясняют началом окисления поверхности электрода.

При снятии циклических вольтамперограмм (ЦВА) в 0,1 М NaOH, начиная с потенциала выделения водорода, при $E = -0,25$ В (нас.к.э.) появляется анодный пик тока, отвечающий ионизации водорода [73]. На ЦВА, снятых в растворе 1 М КОН после катодной поляризации никеля в течение 5 мин при $E = -0,96$ В (н.в.э.) было обнаружено два анодных пика тока: первый – при $E = -0,44$ В и второй – при $E = 0,7$ В [74]. При изменении направления поляризации от $E = 0,74$ В в катодную сторону в области потенциалов 0,74...0,7 В наблюдается катодный пик тока. При повторном снятии ЦВА первый анодный пик исчезает. Объяснение природы этого пика тока и причины его исчезновения, в рассматриваемой работе не приводятся.

В растворе 0,5 М NaOH в области потенциалов $-1,0$... $-0,38$ В (н.в.э.) на ЦВА обнаружены анодный и катодный пики тока, отвечающие образованию и восстановлению $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [19]. При потенциалах положительнее $-0,38$ В образуется $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$. В 1 М растворе NaOH анодный пик тока, наблюдаемый при $E = -0,38$ В (н.в.э.), объяснён активным растворением никеля до Ni^{2+} [75].

На аморфном никеле методом ЦВА были изучены реакции выделения водорода и кислорода в растворе 1 М КОН [76, 77]. Показано, что на аморфном никеле не изменяется механизм выделения водорода по сравнению с обычным никелем.

При циклировании потенциала в области $-0,9 \dots 0$ В (н.в.э.) в растворе 1 М КОН после предварительной катодной поляризации наблюдается анодный пик тока в области потенциалов $-0,6 \dots -0,5$ В. При увеличении скорости сканирования поляризации потенциал пика тока смещается в положительную сторону, а пик тока увеличивается [78]. Объяснений этим эффектом в работе не дано.

Кинетика электрохимического выделения водорода в 1 М КОН на никеле Ренея исследована методом переменного импеданса [79]. Показано, что в случае химически активированного электрода наиболее вероятен механизм Фольмера – Тафеля; основной скоростью-определяющей реакцией является реакция Фольмера с незначительным вкладом реакции Гейровского, а электрохимическая активация повышает электрокаталитическую активность никеля в реакции выделения водорода.

Таким образом, анализ работ посвящённых изучению поведения никеля при поляризации в растворах щелочей, показал отсутствие единой точки зрения на процессы, происходящие на никелевом электроде в щелочных растворах. До сих пор в литературе имеются разные мнения на многие детали поведения оксидно-никелевого электрода. Даже по такому основному вопросу, каким оксидам обязана пассивность никеля, в литературе нет единого мнения. Трудность заключается в том, что на никелевом электроде при анодной поляризации возможно протекание многих реакций, а прямое экспериментальное определение состава и строения продуктов, которые имеются на его поверхности очень сложно из-за того, что образуются очень тонкие слои, многие соединения неустойчивы, кроме того, имеются фазы переменного состава.

1.5. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Результаты многочисленных теоретических и прикладных исследований, посвящённых колебательным процессам в жидкостях, привели к открытию многих эффектов специфического действия ультразвуковых колебаний на электродные реакции. Использование ультразвукового излучения в технологических процессах представляет интерес как для депассивирования электродов, так и интенсификации стадий массопереноса. В электрохимических процессах ультразвук действует в качестве катализатора – ускорителя электрохимических процессов. Вещества, участвующие в реакции, с его помощью диспергируются, и

их химическая активность значительно повышается [80 – 86]. Ультразвуковое облучение ускоряет многие реакции с участием органических веществ [87 – 92].

Конструкции ультразвуковых устройств, применяемых в электрохимии, весьма разнообразны [93 – 96]. Для наложения на электрохимический процесс ультразвуковых колебаний последние сообщаются раствору электролита или твёрдому телу – аноду. В первом случае интенсивность колебаний в прианодном диффузионном слое значительно ниже, чем во втором. Это связано с затуханием колебаний в среде. Кроме того, во втором случае эффект воздействия ультразвукового поля на процесс анодного растворения должен увеличиться, так как появляются новый фактор воздействия – колебание поверхности электрода. При амплитуде колебаний поверхности анода 8...12 мкм интенсивно разрушаются и удаляются пассивирующие пленки.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что ультразвуковое поле интенсифицирует процесс анодного растворения металлов [97], а использование большой интенсивности ультразвука ($1 \cdot 10^5$ Вт/м²) ведёт к диспергированию анодов. Работы Р. Одюбера по исследованию изменений анодного перенапряжения в ультразвуковом поле показали, что при растворении железа, меди, кадмия наблюдается уменьшение анодного перенапряжения. Трофимовым А.Н. было изучено влияние ультразвукового поля на анодное растворение меди [98]. В своих работах он использовал кварцевый излучатель с частотой 710 кГц и интенсивностью ультразвука $2 \cdot 10^4$ Вт/м². Им было установлено, что поляризация анода в ультразвуковом поле уменьшается при достижении плотности тока $8 \cdot 10^2$ А/м². До этой плотности тока заметного действия ультразвука не наблюдается. При продолжительной поляризации в ультразвуковом поле анод становится блестящим. Причём замечено, что в местах пучностей ультразвуковой волны происходит собирание продуктов анодного растворения, а в узлах – просветление поверхности анодов. Ускорение растворения анодов в ультразвуковом поле говорит об уменьшении их пассивации, особенно это характерно для процесса электрохимического растворения никеля. Так, в обычных условиях аноды в течение нескольких минут обычно покрываются темной пассивирующей плёнкой, и ток в цепи падает. В ультразвуковом поле такая плёнка или совсем не образуется или появляется через более длительный промежуток времени и при более высоких плотностях тока. Увеличение скорости растворения анодов в ультразвуковом поле, а также связанную с этим их депассивацию, можно объяснить сильным перемешивающим и диспергационными эффектами ультразвукового поля. Перемешивание раствора электролита выравнивает концентрационный градиент и способствует удалению из приэлектродного пространства продуктов растворения анодов, а в результате

диспергирования металлическая поверхность очищается от чужеродных частиц. Диспергационные эффекты препятствуют образованию оксидных плёнок на аноде, так как активируют анодную поверхность. В зависимости от условий электролиза и природы металла на процесс растворения будут оказывать решающее влияние перемешивание и диспергирование. Например, при анодном растворении меди, когда концентрационные изменения в электролите невысоки, т.е. когда концентрационная поляризация мала, перемешивание способствует удалению от анода различных частиц, образующихся в результате диспергирования анода. Действительно, измеренный с помощью медного кулонометра анодный выход по току в ультразвуковом поле возрастает до значений больших, чем 100%, что свидетельствует о механическом диспергировании анода.

В отличие от поведения медных анодов в ультразвуковом поле, растворение никеля сопровождается специфическими характеристиками. Анодный выход по току при электрохимическом растворении никеля в ультразвуковом поле также возрастает, как и на меди, однако это связано не только с диспергационными эффектами. Как показали опыты, за 30 минут облучения без тока растворяется всего лишь 0,0004...0,0008 г металла. Причем, наиболее интенсивно растворяются литые аноды. Разница между количеством металла, растворённого в обычных условиях и в ультразвуковом поле через 30 минут электролиза, составляет почти 0,1 г, т.е. намного превосходит чисто диспергационный эффект. Всё это говорит о том, что ускорение процесса растворения никелевых анодов в ультразвуковом поле связано в основном с изменением электрохимического фактора, т.е. снижением анодной поляризации и депассивации поверхности.

Таким образом, на примере анодного растворения никеля и меди видно, что наложение ультразвука позволяет увеличить скорость растворения анодов как за счёт диспергационных эффектов, так и за счёт снижения концентрационной поляризации. При растворении медных анодов, когда концентрационные изменения невелики, основную роль в процессе играют диспергационные эффекты. Электролитическое растворение никеля ускоряется в основном за счёт изменения электрохимического фактора.

Действие ультразвука на ускорение растворения может сказываться в изменении таких механических свойств, как твёрдость и внутреннее напряжение. Ультразвуковые колебания, вероятно, частично снимают деформационно-напряжённое состояние поверхностного слоя металла. В результате этого изменяются параметры кристаллической решётки. Рязанов А.И., Вольфсон А.И. и Чигранова Е.О. установили, что применение ультразвука интенсивностью в $2 \cdot 10^4$ Вт/м² в 3 М растворе соляной кислоты приводит к значительной деполяризации и ин-

тенсификации процесса анодного растворения палладия. При этом получают концентрированные растворы хлорида палладия до 500 кг/м^3 вместо 300 кг/м^3 при анодном растворении палладия без применения ультразвука [99]. Кочергин С.М. и Терпиловский Н.Н. также наблюдали энергичное диспергирование никелевого анода [100]. Порошок никеля скапливался на дне электролизера.

Растворение алюминия в растворе щёлочи и растворе соляной кислоты при наложении ультразвукового воздействия изучалось А.М. Гинбергом [101]. Растворение алюминия проводилось в стеклянных стаканах ёмкостью 1 дм^3 , установленных над вибратором в сосуде с водой при различных частотах и интенсивности ультразвукового поля. Скорость растворения определялась весовым методом. Было установлено, что наложение ультразвука различной частоты и интенсивности позволяет значительно интенсифицировать процесс растворения алюминия в щёлочи. Растворение алюминия в щёлочи приводит к образованию на аноде гидроксида алюминия, который далее растворяется с образованием алюмината натрия. Образовавшийся алюминат натрия диффундирует в раствор, но образование его протекает значительно медленнее ионных реакций, и гидроксид алюминия образует на алюминии плёнки, препятствующие диффузии щёлочи к металлу и затрудняющие или прекращающие работу гальванических пар на поверхности металла. Таким образом, процесс образования алюмината, как более медленный, лимитирует скорость растворения алюминия.

Котов Е.П. исследовал растворение алюминия и его сплавов при химическом фрезеровании [102]. Он установил, что в концентрированном растворе гидроксида натрия (400 г/дм^3) растворение протекает со скоростью $0,8 \text{ г/ч}$ без ультразвука и 32 г/ч при наложении ультразвука. Таким образом, скорость растворения увеличивается в 40 раз.

Вместе с тем имеется ряд исследований, показавших, что ультразвуковое поле не всегда может устранить пассивность электродов. Так, при растворении алюминия в растворе сернокислого натрия ультразвуковое поле не только не устраняет, но даже ускоряет пассивирование анода. Аналогично действует ультразвук при анодном растворении железа в разбавленной щёлочи. При этом добавление хлоридов в электролит не активирует анод (активация металла ионами хлора наблюдается только при отсутствии ультразвука). В этих условиях ультразвук элиминирует активирующее действие хлорид ионов. Наблюдалось также, что пассивирование никелевого анода в растворе сульфата натрия протекает значительно сильнее в присутствии ультразвука, чем без него. Очевидно, когда ультразвук удаляет с поверхности металла вещества, способствующие его растворению, то разрушение электрода будет замедляться ультразвуковым полем, что наблюдалось в растворах с добавлением хлоридов при растворении железа. Опреде-

лѐнное влияние может оказывать ультразвук на облегчение выделения кислорода, что вызывает пассивирование никелевого анода при растворении [103].

Несмотря на большое количество работ, посвящённых исследованию реакций в ультразвуковом поле, механизм действия ультразвука на электрохимические процессы до конца не определѐн. Нам представляется необходимым провести изучение процесса разрушения никелевых и железных электродов в щелочном растворе на переменном токе в ультразвуковом поле. Полученные данные будут полезны при разработке способа получения нанодисперсных порошков оксидов никеля и железа.

Анализ литературных источников позволил нам сформулировать направление исследований для создания электрохимической технологии получения нанодисперсных порошков оксидов металлов и их смесей на примере оксидов никеля и железа.

1. Изучение закономерностей поведения никеля и железа, поляризующихся напряжением треугольной формы, симметричным и асимметричным синусоидальным переменным током различной частоты в 1...17 М растворах гидроксида натрия, с наложением ультразвука и без ультразвукового воздействия при различных температурах, необходимых для разработки способов получения нанодисперсного порошка оксида никеля и оксида железа.

2. Исследование кинетических закономерностей процесса получения нанодисперсных порошков оксидов никеля и железа.

3. Влияние концентрации и температуры раствора гидроксида натрия, частоты переменного синусоидального тока и его асимметрии, а также воздействия ультразвукового излучения на скорость расхода никеля и железа.

4. Определение параметров технологического процесса, необходимых для достижения максимальной скорости получения нанодисперсных порошков.

5. Исследование влияния условий электролиза на физико-химические характеристики полученных продуктов.

2. УСТАНОВКИ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

2.1. ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ

Для электрохимического получения нанодисперсного порошка оксидов металлов была сконструирована установка, позволяющая изменять частоту переменного синусоидального тока в пределах от 10 до 500 Гц с заданной амплитудой (рис. 2.1).

Установка для проведения электролиза на переменном синусоидальном токе состоит из генератора звуковой частоты с частотомером FG-515 (1); усилителя низкой частоты Viema W220 II (2), ЛАТРа TDGC-3 (3), термостата (4); термометра (5); электродов (6); электрохимической ячейки (7). Для измерения токов и напряжений используются цифровые амперметры (А) и вольтметры (V) типа МУ-68.

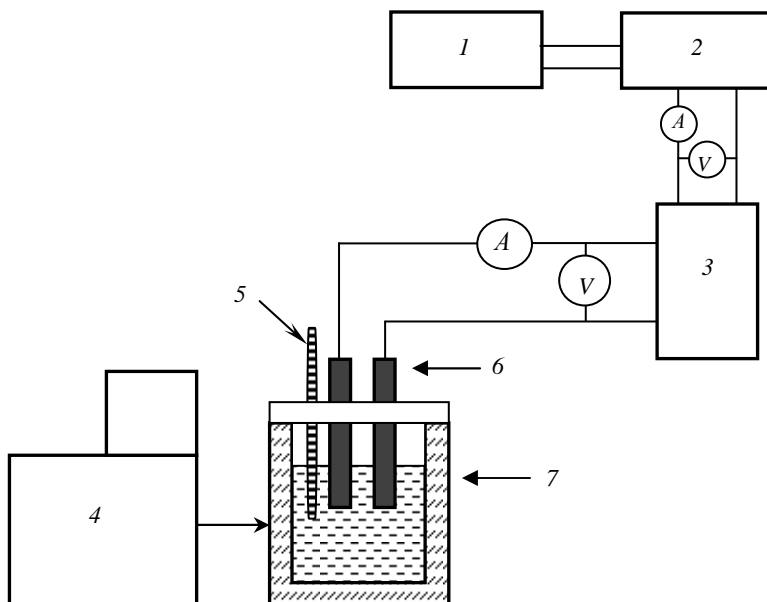


Рис. 2.1. Установка для электрохимического получения нанодисперсного порошка оксида металла на переменном синусоидальном токе:

1 – генератор, 2 – усилитель, 3 – ЛАТР, 4 – термостат, 5 – термометр;
6 – электроды; 7 – электрохимическая ячейка

Электроды для preparативного электролиза изготавливали из чистых металлов в виде прямоугольных пластин или стержней с площадью рабочей поверхности 4 см^2 . Электролиз проводили в термостатированной ячейке объёмом 200 см^3 . Электроды и термометр закреплены во фторопластовой крышке (рис. 2.2). Температура раствора в ячейке поддерживается при помощи термостата с погрешностью $\pm 0,5 \text{ К}$.

Скорость расхода металла определяют весовым методом и рассчитывают по формуле

$$K = \Delta m / (St),$$

где K – скорость разрушения электродов, $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$; Δm – убыль массы электродов, мг ; S – площадь рабочей поверхности электродов, см^2 ; t – время синтеза, ч .

Опыты по влиянию условий электролиза на скорость разрушения металлов проводят в растворах гидроксида натрия с концентрацией от 1 до 17 М, приготовленных на бидистиллированной воде.

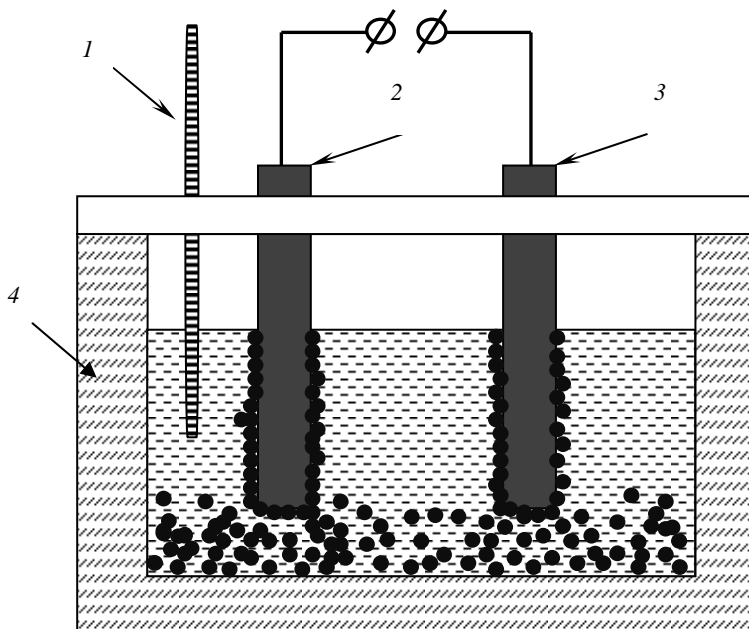


Рис. 2.2. Электрохимическая ячейка:

1 – термометр; 2, 3 – металлические электроды;

4 – рубашка для термостатирования раствора

2.2. УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Для изучения влияния ультразвукового воздействия на скорость разрушения металлических электродов была сконструирована установка (рис. 2.3), позволяющая задавать частоту ультразвукового воздействия от 24 до 100 кГц при синтезе нанодисперсных порошков на переменном синусоидальном токе.

Установка для проведения электролиза на переменном синусоидальном токе при воздействии ультразвукового излучения состоит из: генератора ультразвуковой частоты с частотомером FG-515 (1), генератора низкочастотных сигналов ГЗ-118 (2); двуканального усилителя низкой частоты Виета W220 II (3, 4); блока ёмкостей (5); магнитострикционного излучателя, выполненного на ферритовом стержне (6); термостата (7); электрохимической ячейки с электродами (8); ЛАТРа TDGC-3 (9); амперметров A и вольтметров V типа МУ-68.

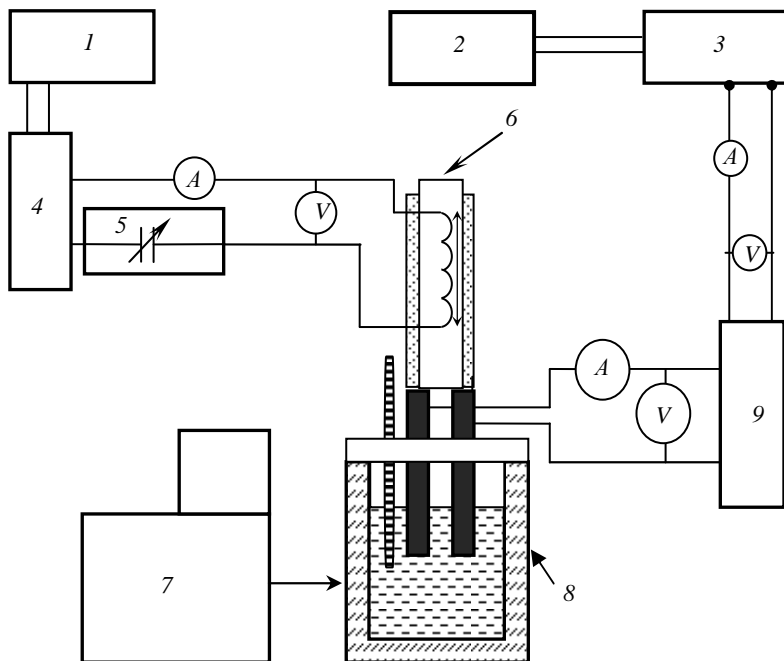


Рис. 2.3. Схема установки для исследования процесса синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов с наложением ультразвукового поля (пояснения смотри в тексте)

2.3. УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НА АСИММЕТРИЧНОМ ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Для получения асимметричного переменного тока используют установку (рис. 2.4), позволяющую получать асимметричный переменный ток с различными значениями амплитуды и одинаковой продолжительностью полупериодов анодного и катодного токов. Особенностью разработанной нами установки является применение одного реостата вместо двух используемых в известной схеме.

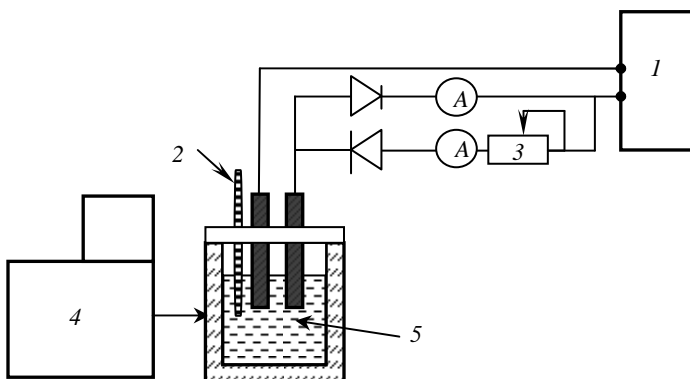


Рис. 2.4. Схема установки для поляризации электродов асимметричным переменным током (пояснения смотри в тексте)

Установка для проведения электролиза на асимметричном переменном синусоидальном токе состоит из ЛАТРа TDGC-3 (1), термометра (2), реостата (3), термостата (4), электрохимической ячейки (5) и амперметров (А) типа МУ-68.

2.4. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Фазовый анализ порошков оксидов металлов определяют методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'tra при использовании медного анода ($\lambda = 1,50452 \text{ \AA}$). Расчёт межплоскостных расстояний осуществляется по формуле Вульфа – Брегга:

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

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

Идентификация кристаллических фаз осуществляют на основе данных картотеки JCPDS в автоматическом режиме.

2.5. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термогравиметрический анализ применяется для получения данных об изменении (и скорости изменения) массы при равномерном нагревании или охлаждении исследуемых образцов, а также во время изотермических отжигов при разных температурах.

Исследования проводят с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F 3 Jupiter фирмы Netzsch (Германия). Прибор позволяет производить одновременную регистрацию кривых термогравиметрического анализа (ТГ), показывающих изменение массы образца под действием температуры; и дифференциально-термогравиметрических (ДТА), отвечающих процессам с выделением или поглощением тепла. В наших исследованиях температура образца изменялась от 303 до 1373 К. Масса навески исследуемого образца составляет 33,233 мг. Скорость нагрева 10 К/мин. Нагревание образца проводят в атмосфере воздуха.

При выбранных условиях эксперимента погрешность измерения изменения температуры образца составляет $\pm 0,1$ К, а изменения массы образца $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ г.

2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Удельную поверхность полученных порошков определяют методом Браунера-Эммета-Теллера по тепловой десорбции аргона на гелиево-аргоновой смеси. В наших работах исследования выполнены на анализаторе удельной поверхности Сорбтометр-М.

2.7. МИКРОСКОПЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА И ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛА

Микроскопическое исследование состояния поверхности проводят при помощи микроскопа «Neophot 2» ($\times 200$). Морфологию и структуру полученных порошков исследуют сканирующими электронными микроскопами марки Tesla BS-340, и ЭМВ-100А. Химический состав порошка анализируют на электронном микроскопе Neop-24 с энергодисперсионной приставкой¹.

¹ Авторы выражают глубокую благодарность заведующему кафедрой «Техника и технологии производства нанопроductов» А.Г. Ткачеву, сотруднику кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов» кандидату технических наук А.В. Рухову и сотруднику кафедры «Материалы и технологии» Д.В. Образцову за помощь в проведении микроскопических исследований.

2.8. УСТАНОВКИ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Циклические вольтамперные кривые (ЦВА) с линейной разверткой потенциала на стационарных дисковых электродах получены с использованием установки СВА-1БМ, модуля АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB, ПЭВМ и трёхэлектродной электрохимической ячейки. ЦВА на синусоидальном токе сняты на стационарных дисковых железных и никелевых электродах с использованием генератора ГЗ-118, потенциостата ЕР 22, модуля АЦП-ЦАП 16/16 Sigma USB и ПЭВМ. Запись вольтамперограмм на обеих установках осуществляли с помощью персонального компьютера.

Перед измерениями ячейку последовательно обрабатывают раствором перманганата калия, дистиллированной водой, щавелевой кислотой, дистиллированной, бидистиллированной водой и исследуемым раствором. Растворы гидроксида натрия («ч.д.а.») готовят на бидистиллированной воде. Используют хлоридсеребряный электрод сравнения и вспомогательный платиновый электрод. Металлические электроды перед установкой в электрохимическую ячейку полируют на стеклянной пластинке до зеркального блеска водной суспензией микроалмазного порошка после семиминутного отстаивания. Подготовленный электрод перед помещением в электрохимическую ячейку промывают в той же последовательности, что и ячейку. Скорость сканирования потенциала задают в пределах $2 \cdot 10^{-3} \dots 500$ В/с. Стабильный вид кривых достигается в течении 1...40 мин. в зависимости от концентрации гидроксида натрия и температуры электролита. Потенциалы приводят относительно стандартного водородного электрода сравнения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

3.1. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Анализ литературных источников по проблеме разработки способов получения веществ электрохимическим методом показывает необходимость предварительного комплексного исследования, включающего в общем случае: изучение электродного поведения реагентов, промежуточных веществ и продуктов электрохимических реакций с целью установления механизма процесса и условий проведения препаративного синтеза; определение устойчивости электродных материалов в условиях синтеза целевого продукта; нахождение производственных факторов (режимов осуществления и аппаратурного оформления процессов) для оптимизации технологии синтеза целевого продукта.

Электрохимический синтез на переменном токе позволяет существенно расширить число параметров, управляющих электрохимическими процессами. Преимуществами переменноточкового процесса перед постоянноточковым являются:

- возможность использования более высоких плотностей тока;
- отсутствие диафрагмы между катодным и анодным отсеками;
- отсутствие дорогостоящего оборудования для выпрямления переменного тока и необходимость его обслуживания;
- уменьшение производственных площадей.

Знание кинетических закономерностей растворения металлов позволит рационально выбрать плотность и частоту тока и установить параметры проведения процесса – концентрации компонентов, температуру раствора электролита с целью получения порошков оксидов металлов с заданными физико-химическими свойствами.

Важную роль в процессе электрохимического разрушения металлов с целью получения нанодисперсных порошков оксидов металлов играет состав электролита, правильный выбор которого является одним из определяющих факторов.

Основные требования к выбору раствора электролита:

- нерастворимость (в отсутствии тока) металлов и их оксидных форм в растворах электролита;

- лёгкая отмывка продуктов окисления от ионов электролита;
- большая электропроводность;
- минимальное содержание примесей.

3.2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СКОРОСТЬ РАСХОДА НИКЕЛЯ

Факторами, влияющими на скорость электрохимического разрушения никеля на переменном токе, являются плотность и частота переменного тока, концентрация и температура электролита.

Для исследования поведения никеля при наложении переменного тока применялись только водные растворы электролитов, не применялись твёрдые растворы и их расплавы. Растворы солей никеля не использовались, так как образование оксида никеля происходит с участием ионов металла, присутствующих в растворе электролита [111 – 112]. Кислоты были исключены, поскольку большей частью в них не выполняются условия нерастворимости металла и его оксидов в растворе электролита и создаются дополнительные трудности при отмывке продуктов электролиза [113 – 114]. Предварительно проведенные нами эксперименты по определению скорости разрушения металлического никеля в растворах электролитов различного состава показали, что самая высокая скорость разрушения наблюдается в растворах гидроксида натрия (рис. 3.1).

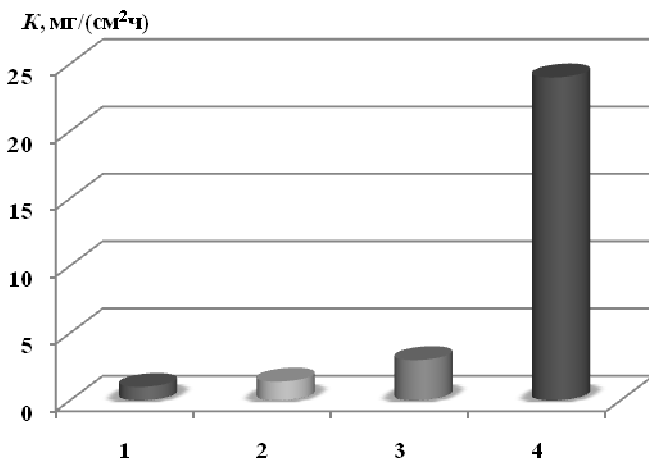


Рис. 3.1. Зависимость скорости расхода никелевых электродов при наложении переменного тока ($f = 50$ Гц) от состава электролита: 1 – Na₂CO₃; 2 – NaCl; 3 – NH₄Cl; 4 – NaOH

К тому же напряжение на электродах в остальных электролитах в 5 – 10 раз выше, чем в растворе гидроксида натрия, что делает экономически нецелесообразным их применение. Затрудняется также отмывка продуктов электролиза от соответствующих анионов, что приводит к изменению параметров пористой структуры, в частности к снижению удельной площади поверхности [115]. Поэтому все дальнейшие испытания по изучению скорости разрушения никелевых электродов при наложении переменного тока проводились в растворе гидроксида натрия.

3.3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ НА СКОРОСТЬ РАСХОДА НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Влияние концентрации гидроксида натрия на скорость расхода никеля при электролизе на переменном токе в растворах с концентраций от 1 до 17 М. Предварительными опытами в течение четырёх часов было установлено, что убыль массы никеля линейно растёт со временем (рис. 3.2), поэтому продолжительность эксперимента каждой серии была выбрана равной одному часу. Воспроизводимость результатов составляла 1,5% от среднего значения убыли массы.

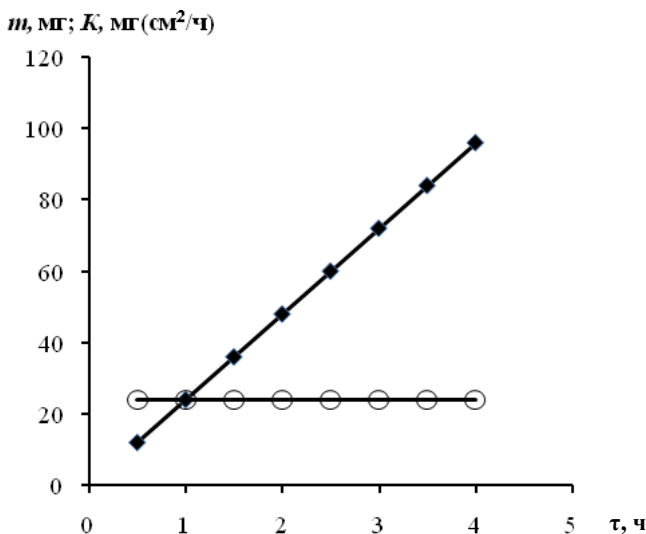


Рис. 3.2. Зависимость убыли массы (1) и скорости расхода никеля (2) от времени электролиза на переменном синусоидальном токе в 17 М растворе гидроксида натрия

Во время электролиза никелевые электроды покрываются слоем оксида, который со временем осыпается, при этом происходит постепенное помутнение раствора. Образовавшаяся суспензия равномерно распределяется по всему объёму ячейки.

С увеличением концентрации гидроксида натрия скорость расхода никеля увеличивается. Скорость расхода никеля достигает значения около 25 мг/(см²·ч) при концентрации гидроксида натрия равной 17 М (рис. 3.3).

Напряжение на электродах при повышении концентрации гидроксида натрия снижается (табл. 3.1) в связи с увеличением электропроводности растворов гидроксида натрия. Использование этого результата позволяет уменьшить затраты электроэнергии на производство целевого продукта.

$K, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$

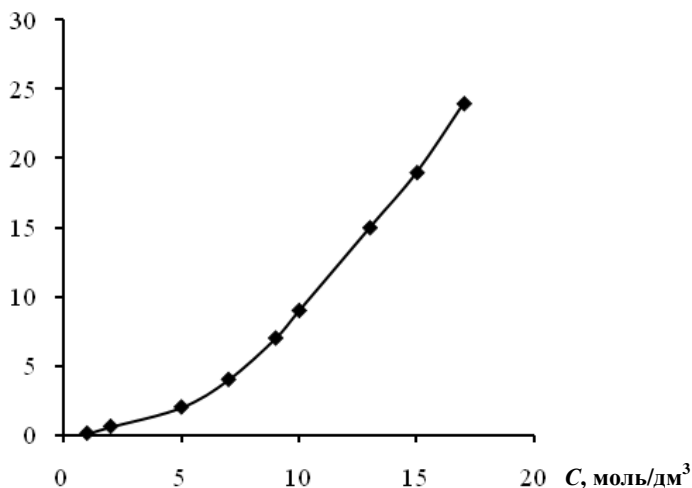


Рис. 3.3. Зависимость скорости расхода никеля при наложении симметричного переменного тока от концентрации раствора NaOH (50 Гц, $T = 343 \text{ К}$, $i = 2,5 \text{ А}/\text{см}^2$)

3.1. Зависимость напряжения на электродах от концентрации раствора гидроксида натрия

$C, \text{моль}/\text{дм}^3$	1	2	5	7	9	10	12	15	17
Напряжение, В	21	17	15	13	11	9	7	5	4

3.4. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА СКОРОСТЬ РАСХОДА НИКЕЛЯ

Важным параметром, влияющим на скорость образования нанодисперсного порошка оксида никеля, является плотность переменного синусоидального тока. Исследования проводились при плотностях тока $0,5 \dots 2,5 \text{ A/cm}^2$. Использование плотностей тока ниже $0,5 \text{ A/cm}^2$ с технологической точки зрения не имеет смысла, так как скорость расхода никеля очень мала. При увеличении плотности тока, при прочих равных условиях, скорость расхода никеля увеличивается, что характерно для всех исследованных концентраций гидроксида натрия (рис. 3.4).

Вместе с тем, увеличение плотности тока имеет свои ограничения. Максимально допустимая плотность тока, при которой не происходит интенсивного выделения газа, приводящего к резким колебаниям тока в электрической цепи, зависит от концентрации электролита и его удельной электропроводности.

С увеличением концентрации раствора электролита максимально допустимая плотность тока увеличивается (рис. 3.5).

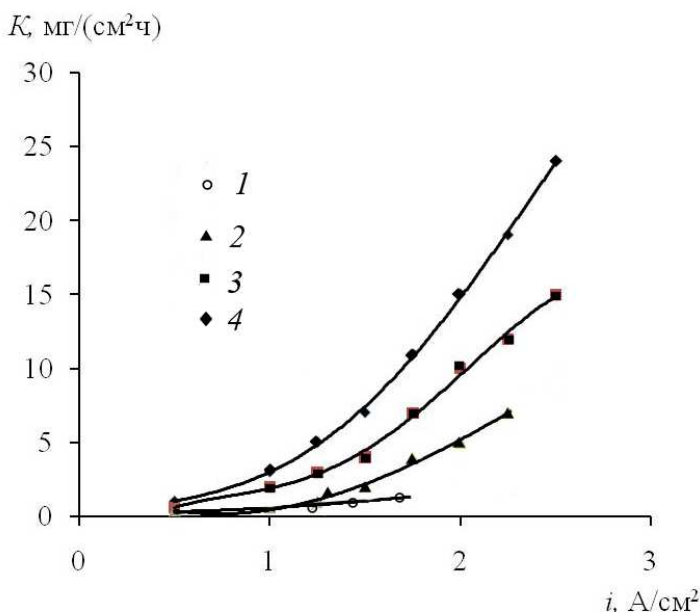


Рис. 3.4. Зависимость скорости расхода никеля от плотности переменного тока при различных концентрациях гидроксида натрия, М:
1 – 5; 2 – 10; 3 – 13; 4 – 17

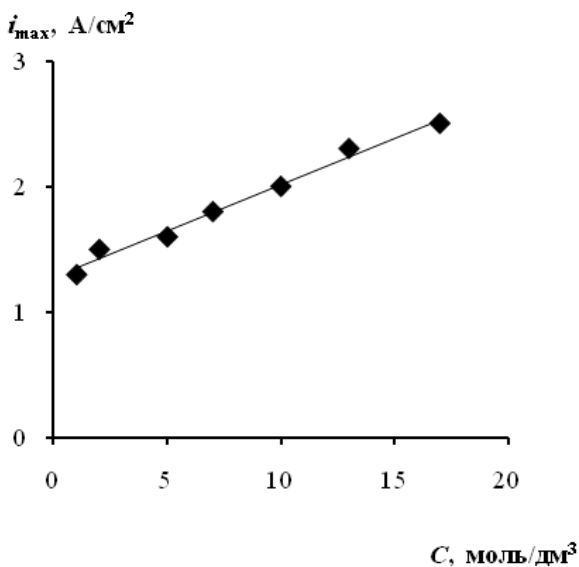


Рис. 3.5. Зависимость максимально допустимой плотности тока от концентрации гидроксида натрия

Повышение плотности тока выше максимально допустимой технологически нецелесообразно, так как помимо колебания тока в электрической цепи установки происходит повышение температуры раствора электролита и испарение воды, которое требует корректировки концентрации раствора и дополнительного охлаждения электролизёра.

3.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ НА СКОРОСТЬ РАСХОДА НИКЕЛЯ

Температура раствора гидроксида натрия оказывает существенное влияние на скорость образования нанодисперсного порошка оксида никеля. Температурный интервал проведения процессов электролиза для каждой концентрации раствора гидроксида натрия подбирается индивидуально. Выбор зависит, прежде всего, от тенденции развития процесса: если функциональная зависимость $K = f(T)$ (где K – скорость расхода никеля; T – температура раствора) возрастает, то температуру следующей серии опытов увеличивают, и, наоборот, при уменьшении скорости расхода никеля температуру снижают. Минимальная температура раствора электролита обуславливается возможностью охлаждения электрохимической ячейки при работе на больших плотностях тока

(табл. 3.2). Максимальная температура ограничивается приближением к температуре кипения раствора, при которой наблюдалось интенсивное испарение воды. Это приводит к увеличению концентрации раствора электролита, уменьшению рабочей поверхности электрода, росту плотности тока и сильным колебаниям тока в цепи.

С ростом температуры раствора гидроксида натрия скорость расхода никеля увеличивается. Эта зависимость имеет экстремальный характер и при температуре, индивидуальной для каждой концентрации, скорость расхода никеля достигает максимума (рис. 3.6). Причина этого явления к настоящему времени нами не выявлена. Требуется провести дополнительные исследования и для объяснения полученных результатов привлечь представления о химических и физико-механических свойствах образующихся оксидных слоёв.

3.2. Зависимость минимальной температуры электролиза в зависимости от концентрации раствора гидроксида натрия

C , моль/дм ³	1	5	10	13	17
T , К	303	308	318	328	333

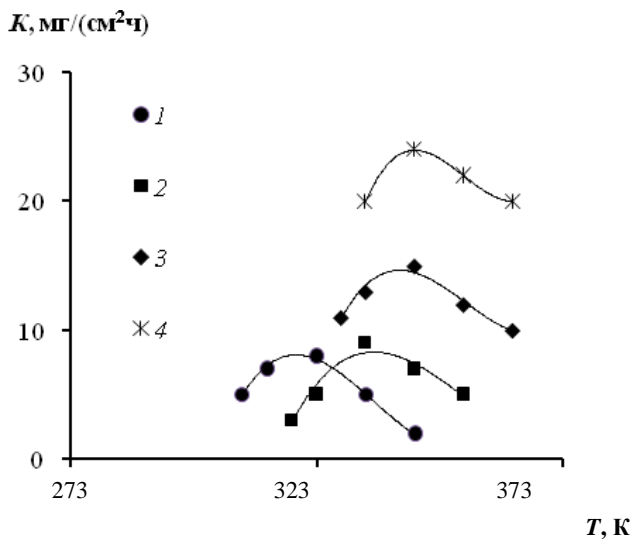


Рис. 3.6. Зависимость скорости расхода никеля от температуры раствора электролита при различных концентрациях гидроксида натрия, М: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 13; 4 – 17

3.6. ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА СКОРОСТЬ РАСХОДА НИКЕЛЯ

Результаты исследования влияния частоты симметричного переменного тока на скорость расхода никеля в диапазоне частот от 10 до 500 Гц показали, что скорость расхода никеля изменяется с ростом частоты переменного тока сложным образом (рис. 3.7). Максимальная скорость образования нанодисперсного порошка оксида никеля наблюдается при частоте тока, равной 20 Гц. Дальнейшее увеличение частоты переменного тока приводит к уменьшению скорости образования порошка оксида никеля.

Следует отметить, что цвет образующихся продуктов электролиза зависит от применяемой частоты. При частотах переменного тока более 70 Гц образуются зелёные порошки, при частотах 50 Гц и меньше цвет образующихся порошков – чёрный. Различный цвет продуктов разрушения указывает на то, что ими могут быть оксиды никеля различной степени окисления.

Зависимость скорости расхода никеля от частоты переменного тока в диапазоне частот 10...100 Гц для различных концентраций гидроксида натрия описывается следующими уравнениями (величина квадрата доверительной вероятности $R^2 \approx 0,99$):

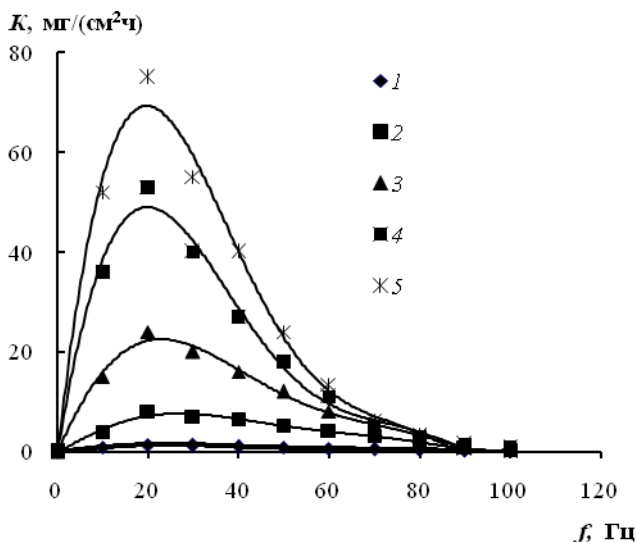


Рис. 3.7. Зависимости скорости расхода никеля от частоты переменного тока, при различных концентрациях гидроксида натрия, М:
1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 13; 5 – 17

$$K_1 = 1 \cdot 10^{-10} f^6 - 4 \cdot 10^{-8} f^5 + 4 \cdot 10^{-6} f^4 - 0,0002 f^3 + 0,0004 f^2 + 0,0951 f - 0,0103; \quad (1)$$

$$K_5 = 6 \cdot 10^{-10} f^6 - 2 \cdot 10^{-7} f^5 + 2 \cdot 10^{-5} f^4 - 0,0009 f^3 + 0,0053 f^2 + 0,4707 f - 0,0905; \quad (2)$$

$$K_{10} = 1 \cdot 10^{-9} f^6 - 4 \cdot 10^{-7} f^5 + 3 \cdot 10^{-5} f^4 - 0,0009 f^3 - 0,0417 f^2 + 2,0829 f - 0,1768; \quad (3)$$

$$K_{13} = 2 \cdot 10^{-9} f^6 - 6 \cdot 10^{-7} f^5 + 4 \cdot 10^{-5} f^4 + 0,0004 f^3 - 0,1763 f^2 + 5,5627 f - 0,4619; \quad (4)$$

$$K_{17} = 2 \cdot 10^{-9} f^6 - 6 \cdot 10^{-7} f^5 + 3 \cdot 10^{-5} f^4 + 0,002 f^3 - 0,2842 f^2 + 8,1686 f - 0,5755. \quad (5)$$

Отклонение экспериментальных значений скорости расхода никеля в 13 и 17 М растворах гидроксида натрия от рассчитанных по уравнениям (1) – (5) при частоте 20 Гц достигает 8...10%, поэтому мы провели кусочно-интервальный анализ экспериментальных данных. Оказалось, что при частотах до 30 Гц рассматриваемая зависимость наиболее точно описывается уравнениями (6) – (10):

$$K_1 = -0,0025 f^2 + 0,117 f - 0,03; \quad (6)$$

$$K_5 = -0,0125 f^2 + 0,625 f - 0,25; \quad (7)$$

$$K_{10} = -0,0475 f^2 + 2,115 f - 0,35; \quad (8)$$

$$K_{13} = -0,1225 f^2 + 5,045 f - 0,55; \quad (9)$$

$$K_{17} = -0,1800 f^2 + 7,280 f - 0,70. \quad (10)$$

Отклонение экспериментальных значений от рассчитанных величин по уравнениям (6) – (10) не превышает 2%. Данную зависимость с учётом влияния концентрации раствора NaOH можно представить в обобщённом виде

$$K_{10...30} = -af^2 + bf - d, \quad (11)$$

где $a = 2 \cdot 10^{-13} e^{1,866\text{pH}}$; $b = 3 \cdot 10^{-11} e^{1,789\text{pH}}$, $d = 0,273\text{pH} - 3,404$.

В интервале частот 50...100 Гц наблюдается экспоненциальная зависимость скорости расхода никеля от частоты переменного тока:

$$K_1 = 6,9551 e^{-0,0398 f}; \quad (12)$$

$$K_5 = 96,091 e^{-0,0532 f}; \quad (13)$$

$$K_{10} = 324,70 e^{-0,0621 f}; \quad (14)$$

$$K_{13} = 467,65 e^{-0,0639 f}; \quad (15)$$

$$K_{17} = 632,50 e^{-0,0653 f}. \quad (16)$$

Обобщённое уравнение с учётом концентрационной зависимости скорости расхода никеля имеет вид

$$K_{50...100} = x e^{-y f}, \quad (17)$$

где $x = 270,7\text{pH} - 3431$; $y = 0,0114\text{pH} - 0,095$.

Величина доверительной вероятности аппроксимации составляет соответственно 0,9530 и 0,9632.

Область частот 30...50 Гц является переходной от полиномиальной зависимости (11) к экспоненциальной зависимости (17). Зависимость скорости расхода никеля от частоты переменного тока в этой области частот описывается степенными уравнениями (18) – (22):

$$K_1 = 17,631 f^{-0,7862}; \quad (18)$$

$$K_5 = 49,406 f^{-0,5666}; \quad (19)$$

$$K_{10} = 589,71 f^{-0,9894}; \quad (20)$$

$$K_{13} = 8025,2 f^{-1,5539}; \quad (21)$$

$$K_{17} = 13214 f^{-1,599}. \quad (22)$$

В общем виде рассматриваемая зависимость в области частот 30...50 Гц может быть представлена в виде

$$K_{30...50} = k f^{-j}. \quad (23)$$

Результаты экспериментов при различных значениях параметров процесса (частоты и плотности переменного тока, концентрация гидроксида натрия в различных изотермных условиях) позволили установить режимы, при которых скорость расхода никеля максимальна. С максимальной скоростью нанодисперсный порошок оксида никеля образуется при использовании 17 М раствора гидроксида натрия, температуре раствора электролита 343 К, частоте переменного синусоидального тока 20 Гц и плотности тока 2,5 А/см².

3.7. ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА НИКЕЛЯ

Как известно из литературы [20–21] применение асимметричного переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процесс анодного растворения металлов. Для получения асимметричного переменного тока была сконструирована специальная установка, позволяющая получать асимметричный переменный ток с различными значениями амплитуды и одинаковой продолжительностью полупериодов анодного и катодного токов.

Было изучено влияние соотношений величин плотностей токов в положительные и отрицательные полупериоды на разрушение никеля. Проведённые опыты показали, что никелевые электроды, для которых

значение плотности тока в отрицательные полупериоды тока меньше, чем в положительные, начинают разрушаться более интенсивно.

В таблице 3.3 приведены экспериментальные данные о зависимости скорости расхода никеля от величины соотношения i_k и i_a в 17 М растворе гидроксида натрия. Как видно из приведенных данных, зависимость скорости расхода никеля от катодной плотности тока (i_k) при постоянном значении анодной плотности тока ($i_a = 2,5 \text{ А/см}^2$) проходит через максимум ($i_k = 1 \text{ А/см}^2$). При плотностях тока в катодные полупериоды менее 1 А/см^2 не достигаются потенциалы интенсивного выделения водорода и убыль массы электродов снижается. При плотности тока в катодный полупериод более 1 А/см^2 снижение скорости расхода никеля можно объяснить тем, что на электроде происходит интенсивное выделение водорода, на окисление которого в анодный полупериод расходуется ток. Соответственно доля тока, идущего на образование оксидов, уменьшается. Максимальная скорость расхода никеля наблюдается при соотношении плотностей тока в катодный и анодный полупериоды равном 2,5.

Соотношение плотности тока i_k и i_a влияет не только на скорость расхода никеля в растворе гидроксида натрия, но и на цвет образующихся порошков. Так при $i_a > 0,25 \text{ А/см}^2$ во всех случаях получаются порошки чёрного цвета, а при $i_a < 0,25 \text{ А/см}^2$ цвет порошков приобретает зеленоватый оттенок, что соответствует формированию оксидов никеля меньшей степени окисления.

Таким образом, задав соответствующее соотношение плотностей тока в катодные и анодные полупериоды, можно получить нанодисперсный порошок оксидов никеля с определённым химическим составом.

3.3. Значения скорости расхода никеля при различных соотношениях плотностей токов в катодные и анодные полупериоды

Плотность тока, А/см ²		K_1 , мг/(см ² ч)	K_2 , мг/(см ² ч)	$K_{ср}$, мг/(см ² ч)
i_a	i_k			
2,5	2,5	33	17	25
2,5	2,0	52	18	35
2,5	1,5	58	25	42
2,5	1,-	90	38	64
2,5	0,5	49	21	35
2,5	0,1	7	3	5

3.8. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ РАСХОДА НИКЕЛЯ

Из литературных источников [92 – 103] известно, что ультразвуковое поле (УЗ) ускоряет многие электрохимические процессы. Однако в настоящее время отсутствуют данные по изучению влияния ультразвукового поля на скорость электрохимических процессов, происходящих при использовании переменного синусоидального тока в электролизе нанодispersных порошков оксидов никеля. Эксперименты проводились на установке (рис. 2.3), позволяющей задавать частоту ультразвукового поля в пределах 20...100 кГц.

Результаты исследования показали, что скорость образования нанодispersного порошка оксида никеля под действием ультразвукового излучения во всех применённых концентраций растворов щёлочи увеличивается в два раза (рис. 3.8).

Варьирование частоты ультразвукового воздействия в пределах 20...100 кГц, показало отсутствие влияния частоты ультразвукового воздействия на скорость электрохимического расхода никелевого электрода (рис. 3.9).

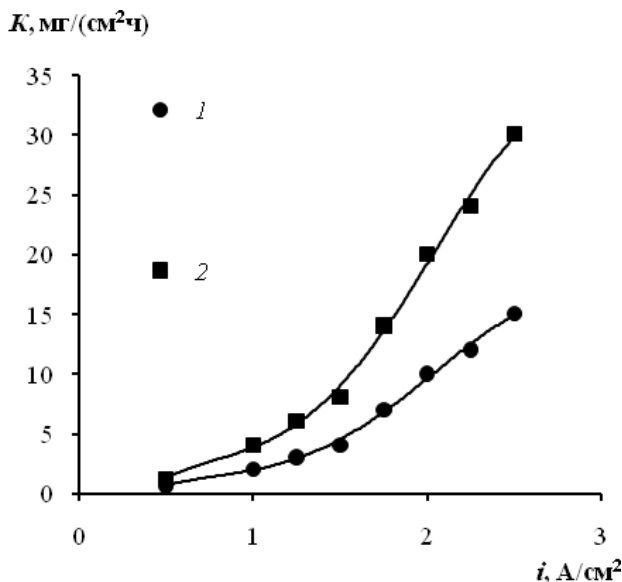


Рис. 3.8. Скорость расхода никеля на переменном токе
в растворе гидроксида натрия:

1 – без наложения ультразвукового поля; 2 – при наложении ультразвука

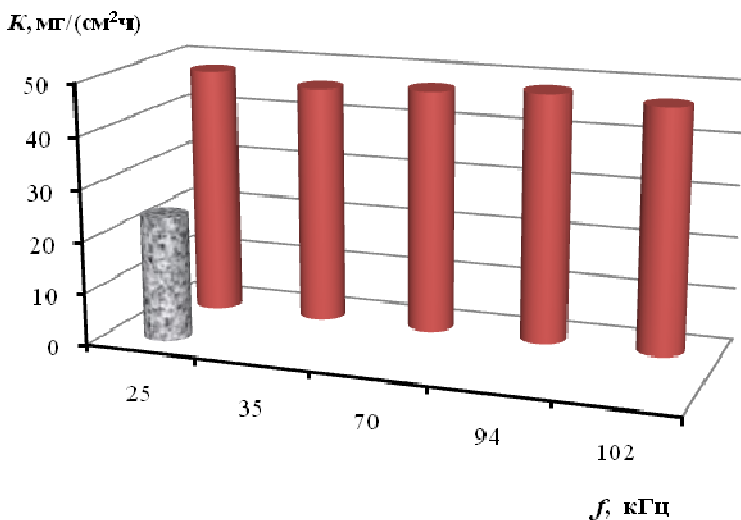


Рис. 3.9. Влияние частоты ультразвукового воздействия на скорость расхода никеля

Как известно, воздействие ультразвука на кинетику электрохимических процессов обусловлено главным образом возникновением в электролите акустических течений, которые, вызывая перемешивание электролита, способствуют очистке поверхности электрода и его активации. Под действием УЗ увеличивается скорость выделения водорода [102] и, следовательно, процесс дегазации электролита идет при меньших напряжениях.

Соответственно, выделяющийся газообразный водород срывает образующиеся в анодный полупериод оксиды с поверхности электрода. К тому же, встряхивание электродов с помощью ультразвука способствует снятию с электродов продуктов окисления, при этом происходит обновление поверхности электрода. Эффективное воздействие оказывает также процесс возникновения и захлопывания кавитационных пузырьков, при котором возникают сильные гидравлические удары, локальные повышения температуры и другие явления. Суммарное действие этих факторов вызывает увеличение скорости расхода никелевого электрода, по нашим данным, в два раза.

Таким образом, установлено, что изменение частоты переменного тока, его асимметрии, а также наложение ультразвукового излучения на электроды оказывает существенное влияние на скорость образования нанодисперсного порошка оксида никеля и соответственно на технологические параметры процесса синтеза (табл. 3.4).

3.4. Технологические характеристики процесса получения нанодispersного порошка оксида никеля

C, М	f, Гц	f _{уз} , кГц	i, А/см ²	U, В	T, К	K, мг/(см ² ·ч)	w, кВт·ч/кг*
5	50	–	i _a = i _к = 1,5	7	323	10	404,0
10	50	–	i _a = i _к = 2	6	333	18	191,0
17	50	–	i _a = i _к = 2,5	4	343	24	96,0
17	20	–	i _a = i _к = 2,5	4	343	75	38,0
17	50	–	i _a =2,5; i _к =1	4	343	64	36,0
17	50	35	i _a = i _к = 2,5	3,3	343	48	39
17	20	35	i _a = i _к = 2,5	3,3	343	150	12,7

* Удельный расход электроэнергии рассчитывался в пересчёте на оксид никеля.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что наибольший выход целевого продукта и наименьшие удельные затраты электроэнергии (12,7 кВт·ч/кг) достигаются при проведении процесса в 17 М растворе NaOH при температуре 343 К, частоте переменного синусоидального тока 20 Гц, плотности тока 2,5 А/см² и частоте ультразвукового излучения 20...100 кГц.

Производительность установки синтеза нанодispersного порошка оксида никеля в указанных условиях проведения процесса возрастает в 8 раз по сравнению с известными литературными сведениями.

3.9. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И ИХ СМЕСЕЙ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ

Скорость образования нанодispersного порошка оксида железа, также как и нанодispersного порошка оксидов никеля, зависит от тех же параметров процесса – концентрации и температуры гидроксида натрия, плотности, частоты и асимметрии переменного синусоидального тока. Нами установлено, что максимальная скорость получения порошка оксида железа наблюдается в 17 М растворе гидроксида натрия, при плотности переменного синусоидального тока 2,5 А/см², частоте тока 20 Гц и температуре 343 К (рис. 3.10 – 3.12).

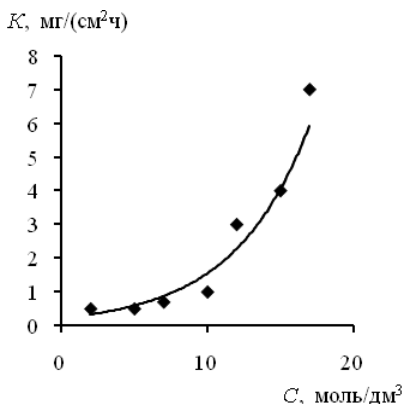


Рис. 3.10. Зависимость скорости расхода железа при наложении симметричного переменного тока (50 Гц, $T = 343$ К, $i = 2,5$ А/см²) от концентрации раствора NaOH

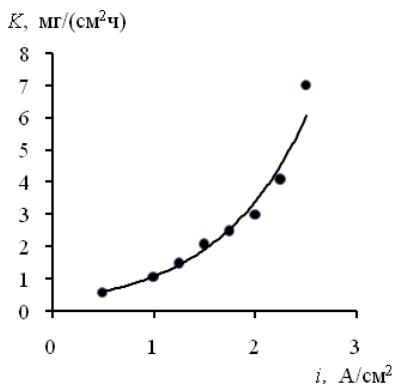


Рис. 3.11. Зависимость скорости расхода железа от плотности симметричного переменного тока (50 Гц, $T = 343$ К, 17 М раствор NaOH)

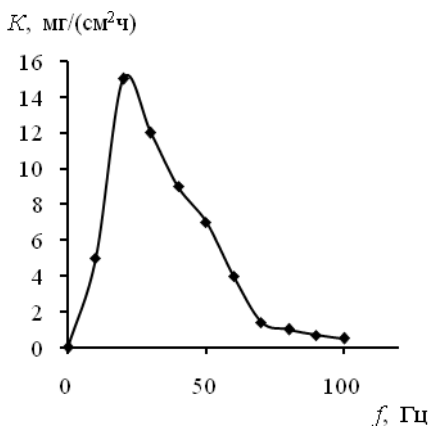


Рис. 3.13. Зависимость скорости расхода железа от частоты симметричного переменного тока

Экспериментальные данные по зависимости скорости расхода железных электродов от величины соотношения i_k и i_a в 17 М растворе гидроксида натрия приведены в табл. 3.5. Как видно из приведенных данных, скорость расхода железных электродов проходит через максимум при $i_k = 1$ А/см² и постоянным значением $i_a = 2,5$ А/см².

3.5. Зависимость скорости расхода железа от соотношения плотностей тока в катодные и анодные полупериоды

Плотность тока, А/см ²		K_1 , мг/(см ² ·ч)	K_2 , мг/(см ² ·ч)	$K_{ср}$, мг/(см ² ·ч)
Анодный	Катодный			
2,5	2,5	7	7	7
2,5	2	29	9	19
2,5	1,5	42	22	32
2,5	1	61	35	48
2,5	0,5	24	12	18
2,5	0,1	4	2	3

В результате исследования было установлено, что скорость образования порошка оксида железа под действием ультразвукового излучения увеличивается в два раза (рис. 3.14). Увеличение скорости расхода железа при наложении ультразвукового излучения наблюдается и при частоте переменного синусоидального тока частотой 20 Гц, при этом скорость расхода железного электрода составляет 30 мг/(см²·ч).

Таким образом, методом препаративного синтеза было установлено, что минимальные затраты электроэнергии 67 кВт·ч/кг наблюдаются при проведении процесса получения нанодисперсного порошка оксида железа в 17 М растворе гидроксида натрия, при частоте тока 20 Гц, температуре раствора электролита 343 К, частоте ультразвукового излучения 35...100 кГц.

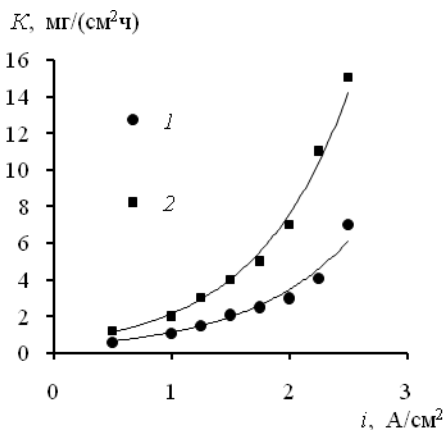


Рис. 3.14. Скорость расхода железа на переменном синусоидальном токе частотой 50 Гц в 17 М растворе гидроксида натрия:

1 – без наложения ультразвукового поля; 2 – при наложении ультразвука

Применение в электролизёре комбинации электродов из различных материалов приводит к резкому увеличению скорости их разрушения особенно железного электрода (рис. 3.15 и 3.16).

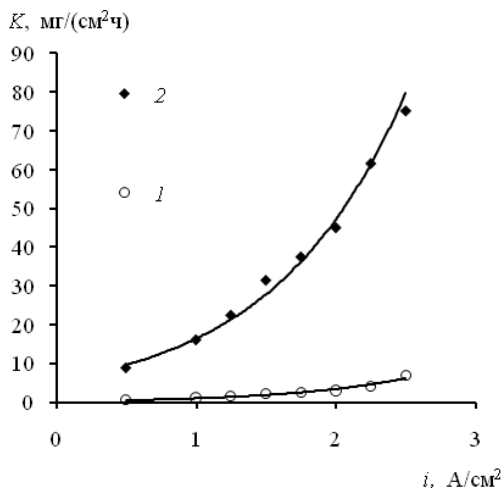


Рис. 3.15. Зависимость скорости разрушения железного электрода в 17 М растворе NaOH от плотности тока при температуре 343 К:
 1 – железные электроды; 2 – никелевый и железный электроды

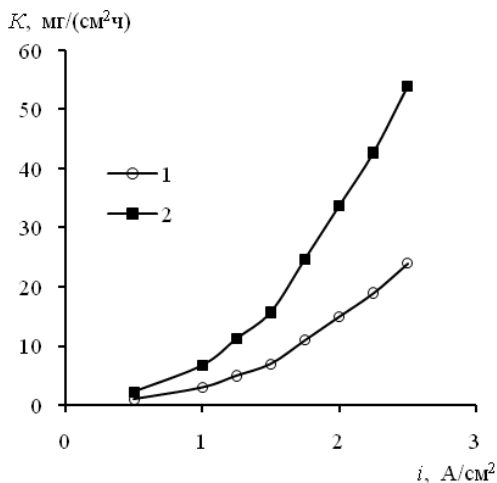


Рис. 3.16. Зависимость скорости разрушения никелевого электрода в 17 М растворе NaOH от плотности тока при температуре 343 К:
 1 – никелевые электроды; 2 – никелевый и железный электроды

3.6. Скорость расхода никелевых и железных электродов от соотношения площадей их поверхности

Площадь никелевого электрода, см ²	Площадь железного электрода, см ²	Скорость разрушения никеля, мг/(см ² ч)	Скорость разрушения железа, мг/(см ² ч)
4	0	24	0
0	4	0	7
4	4	54	75
4	8	54	36
4	2	54	130
4	1	48	270
8	4	13	75
2	4	72	76
1	4	90	76

Таким образом, использование комбинации электродов, изготовленных из никеля и железа, позволяет значительно ускорить процесс синтеза смеси нанодисперсных порошков оксидов данных металлов.

Кроме того, изменение соотношения площадей поверхности электродов позволяет получать смеси с различным содержанием никеля и железа (табл. 3.6).

3.10. СОСТАВ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА НИКЕЛЯ СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Свойства оксидов металлов во многом зависят от способа их получения. Высушенные и прокалённые образцы оксидов никеля, полученные различными способами, исследовались авторами [3 – 7]. 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.

Полученные нами нанодисперсные порошки оксида никеля исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, динамического рассеяния света, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, БЭТ и рентгенофазового анализа (РФА).

По данным электронной микроскопии полученные порошки после сушки при 373 К полидисперсны, частицы имеют плоскую структуру с «рваными» краями. Проведённые 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 со средним радиусом приведённой сферы от 40 до 100 нм. При использовании частоты переменного тока 50 Гц средний радиус приведённой сферы частиц агломератов находится в диапазоне 10...40 нм (рис. 3.17 – 3.19).

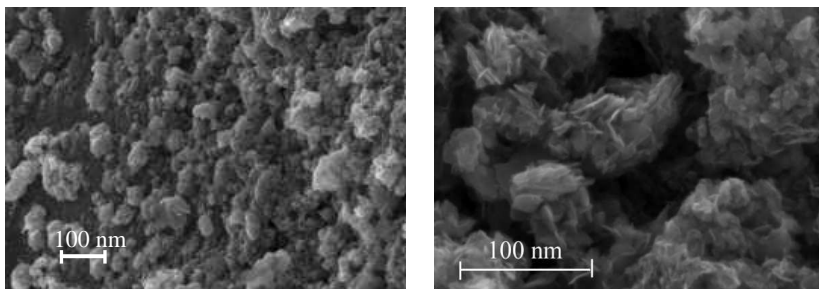


Рис. 3.17. Микрофотография агломератов порошка оксида, полученного при частоте переменного тока 20 Гц

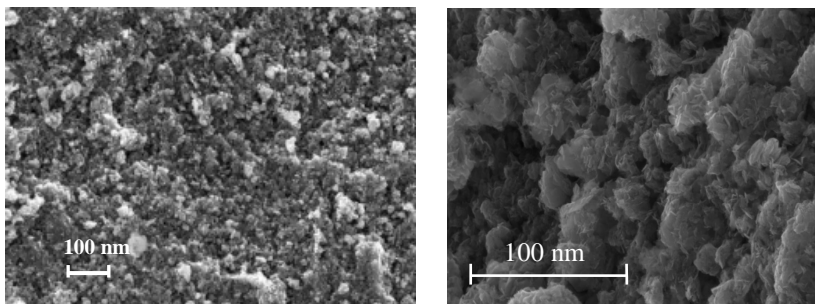


Рис. 3.18. Микрофотография агломератов порошка оксида, полученного при частоте переменного тока 50 Гц

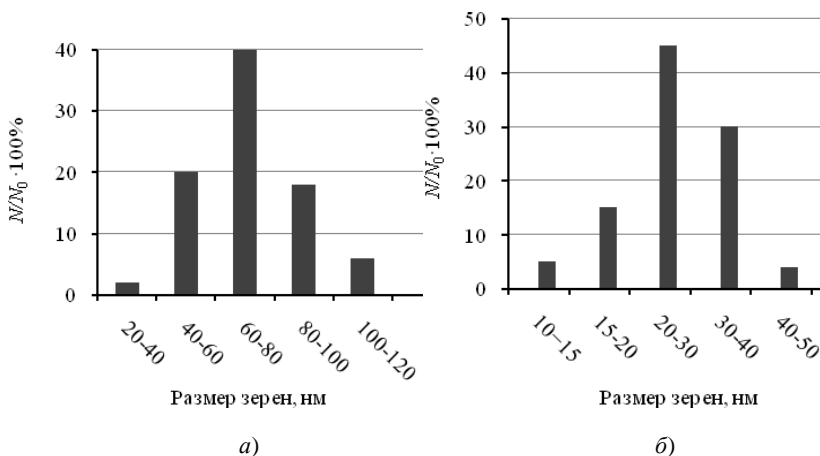


Рис. 3.19. Распределение агломератов порошка оксида никеля по размерам, полученного при частоте переменного тока:
a – 20 Гц; *б* – 50 Гц

Дальнейшее увеличение частоты тока приводит к формированию порошков оксида никеля с размерами до 25 нм. Воздействие ультразвука помимо увеличения выхода продукта позволяет добиться получения нанодисперсного порошка с небольшим разбросом по размерам от 10 до 15 нм (рис. 3.20 и рис. 3.21).

Анализ гранулометрического состава порошка оксида никеля позволил сделать заключение, что с ростом частоты переменного тока, используемого для проведения процесса, происходит уменьшение размеров частиц (табл. 3.7).

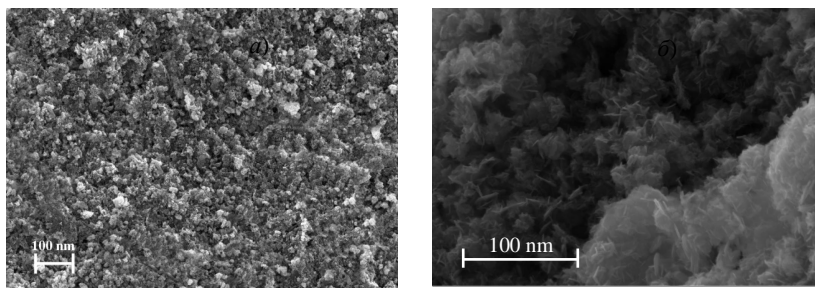


Рис. 3.20. Микрофотография агломератов порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного тока 20 Гц и наложении ультразвукового излучения

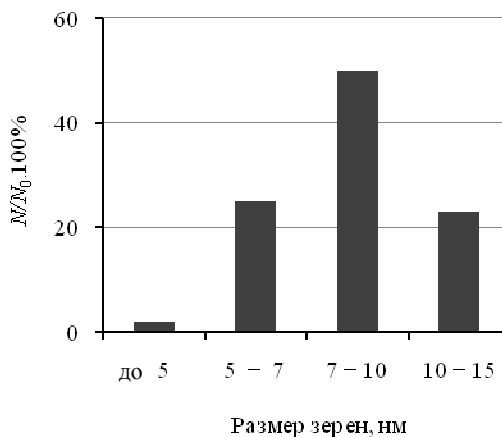


Рис. 3.21. Распределение агломератов порошка оксида никеля по размерам, полученного при частоте переменного тока 20 Гц и наложении ультразвукового излучения

3.7. Влияние различных режимов получения нанодispersного порошка оксида никеля на его гранулометрический состав

f , Гц	10	20	30	50	70	20
$f_{уз}$, кГц	—	—	—	—	—	35
Размер частиц, нм	70...120	40...100	20...70	10...40	10...25	10...15

По-видимому, это является следствием уменьшения времени, идущего на образование и рост оксидных зародышей в анодный полупериод тока, с увеличением частоты налагаемого синусоидального переменного напряжения. При этом происходит осыпание нанодисперсных частиц меньшего размера.

Состав продуктов окисления никеля зависит от применяемой частоты тока и его асимметрии. Так, в 17 М растворе NaOH при частотах переменного тока более 70 Гц образуются преимущественно смесь двухвалентных оксидов никеля нестехиометрического состава зелёного цвета. При меньших частотах образуются порошки чёрного цвета, характерные для трёхвалентных соединений никеля, что подтверждается исследованиями элементного состава порошков (табл. 3.8). Соотношение плотности катодного (i_k) и анодного (i_a) тока также влияет на состав образующихся порошков. При i_a более $0,25 \text{ A/cm}^2$ во всех случаях получают порошки оксидов трёхвалентного никеля чёрного цвета, а при $i_a = 0,25 \text{ A/cm}^2$ – двухвалентные оксиды никеля (табл. 3.6).

3.8. Элементный состав нанодисперсных порошков оксидов никеля, полученных при различных режимах

f , Гц	20	50	70	50
i , А/см ²	$i_a = i_k = 2,5$	$i_a = i_k = 2,5$	$i_a = i_k = 2,5$	$i_a = 0,25$; $i_k = 2,5$
Ni	39,79	39,93	46,20	48,08
O	58,90	58,30	52,82	49,82
Примеси	1,31	1,77	0,98	2,08
O/Ni	1,48	1,46	1,14	1,01

Порошок, полученный при лучших по выходу продукта режимах (17 М NaOH, $f = 20$ Гц, $T = 343$ К), исследовался методом БЭТ и термогравиметрии. Также проводился РФА-анализ, полученных нанодисперсных порошков оксида никеля. Значения удельной поверхности и кажущийся объём микро- и мезопор порошков, измеренные многоотечным методом БЭТ, равны соответственно $90 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,053 \text{ см}^3/\text{г}$.

Как указывалось ранее [47], в процессе электролиза на переменном токе различных металлов возможно образование оксидных форм как гидратированного, так и негидратированного характера.

Влияние температуры в воздушной среде на состояние нанодисперсных порошков оксида никеля исследовалось с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F 3 Jupiter фирмы Netzsch (Германия). Дервитограммы были получены при следующих условиях: масса навески 30,233 мг, скорость нагрева 10 К/мин, конечная температура 1373 К. ДТА (рис. 3.22) показывает, что продукты электрохимического окисления никеля характеризуются значительными эндоэффектами, которые указывают на протекание процессов дегидратации. Проведённый дифференциально-термический анализ показал, что продукт представляет собой сложную гидратированную систему оксидов никеля, которые дегидратируются ступенчато. Первый из эндотермических эффектов в интервале 278...423 К свидетельствует об удалении свободной влаги из продукта; потеря массы при этом составляет 2,41%. Второй и последующие эндотермические эффекты в интервале 423...563 К, по-видимому, связаны с удалением гидратной воды. Общая убыль массы с учётом адсорбционной воды равна 16%.

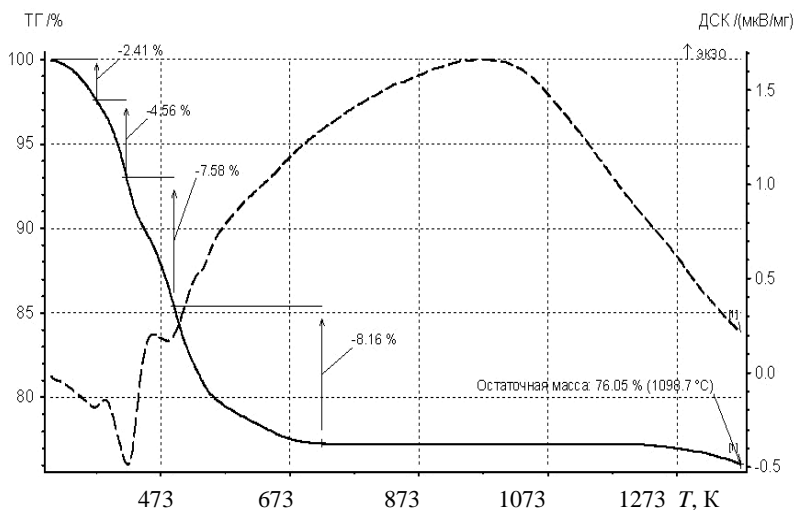


Рис. 3.22. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия ультрадисперсного порошка оксида никеля

При температуре 573 К происходит переход из трёхвалентного состояния никеля в двухвалентное, что подтверждается также данными рентгенофазового анализа. Состав полученного при электролизе порошка можно отобразить формулой $\text{NiO}_{1,48} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. В литературе имеются указания на то, что в условиях электрохимического окисления никеля в щелочных средах возможно образование чёрного оксида, содержащего активный кислород и не имеющего строгого стехиометрического состава, что, по-видимому, и наблюдается в данном случае.

Рентгенофазовый анализ порошков оксид никеля, высушенных при температуре 373 К, показал, что порошок оксида никеля рентгеноаморфный (рис. 3.23, 3.25, 3.27). Результаты РФА анализа позволяют констатировать, что при 573 К наблюдается начало кристаллизации рентгеноаморфных образцов. На рентгенограммах обнаружены рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,242; 0,207; 0,1474; 0,1259 нм, по совокупности которых прокалённые образцы можно идентифицировать как оксид никеля (II). При повышении температуры обработки до 873 К частицы приобретают более правильные формы, происходит кристаллизация порошков. На микроснимках хорошо прослеживается зависимость размеров частиц порошка от температуры прокаливания (рис. 3.24, 3.26, 3.28).

Средний размер частиц определялся по формуле Селякова-Шеррера

$$D = K\lambda/\beta\cos\Theta_{\text{HKL}},$$

где K – коэффициент, равный 0,94 для рентгенографического анализа; λ – длина рентгеновской волны (1,54052 Å); β – полуширина пика в радианах; Θ_{HKL} – дифракционный угол пика.

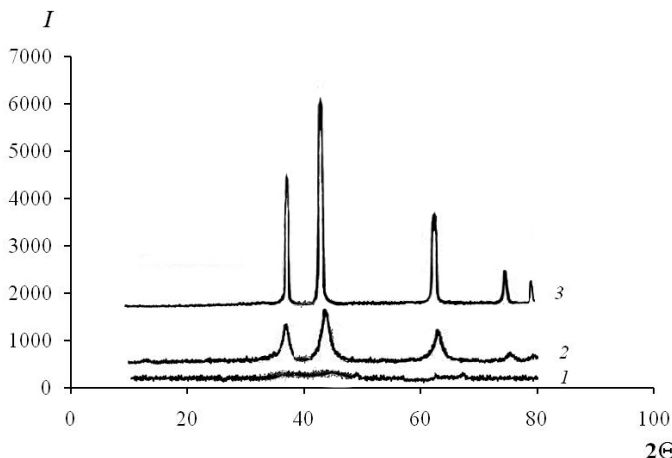


Рис. 3.23. Рентгенограммы порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 20 Гц, $T = 343$ К, $i = 2,5$ А/см² и прокалённого при температуре, К: 1 – 373; 2 – 573

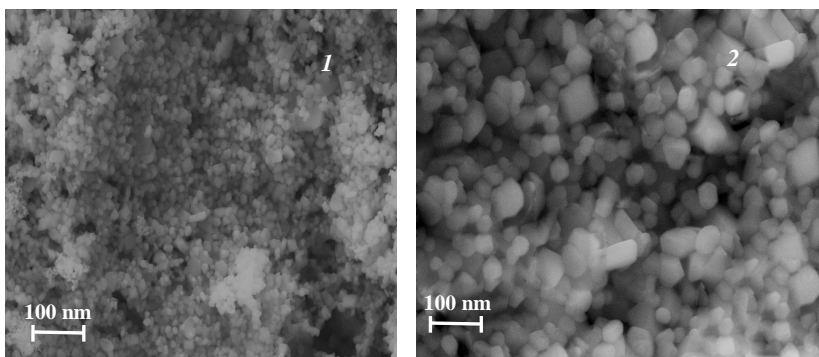


Рис. 3.24. Микрофотографии порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 20 Гц, $T = 343$ К, $i = 2,5$ А/см² и прокалённого при температуре, К: 1 – 573; 2 – 873

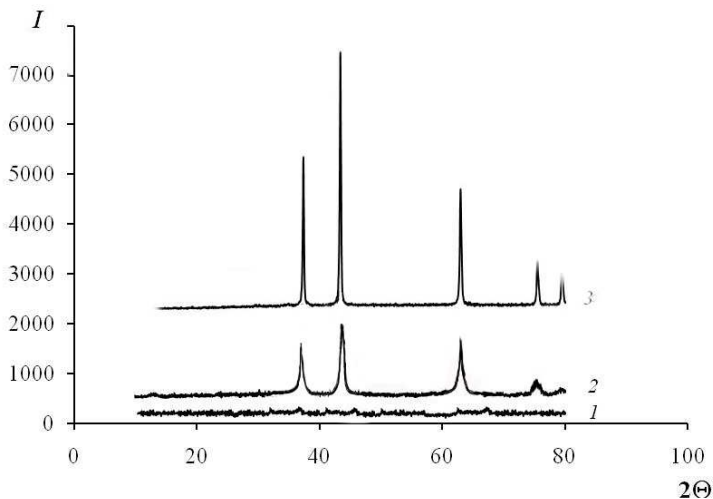


Рис. 3.25. Рентгенограммы порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 50 Гц, $T = 343$ К, $i = 2,5$ А/см² и прокалённого при температуре, К:
1 – 373; 2 – 573; 3 – 873

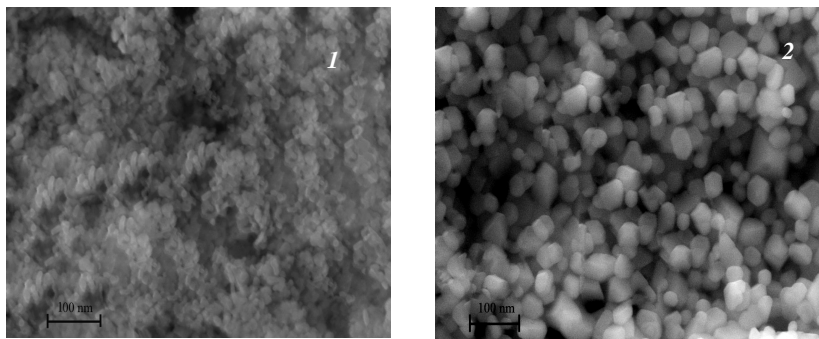


Рис. 3.26. Микрофотографии порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 50 Гц, $T = 343$ К, $i = 2,5$ А/см² и прокалённого при температуре, К:
1 – 573; 2 – 873

Результаты расчета среднего размера частиц оксида никеля, синтезированного при частоте тока 20 Гц и 50 Гц и прокалённого при температурах 573 и 873 К, приведены в табл. 3.9.

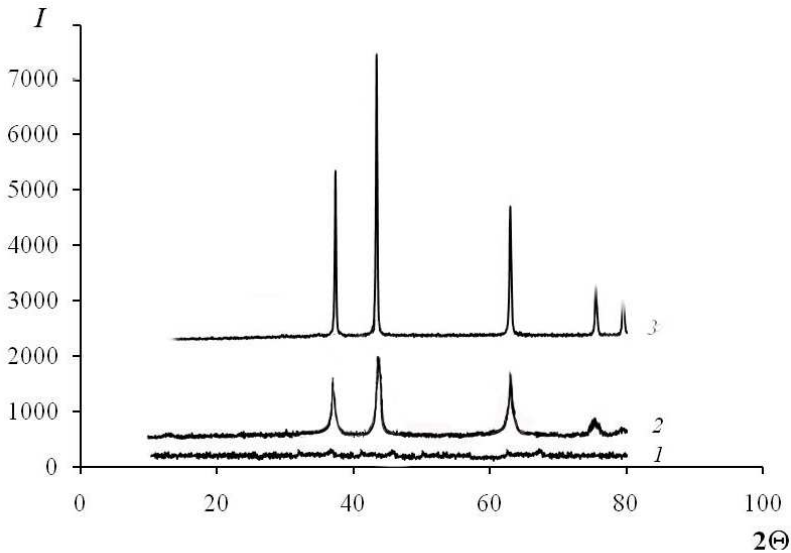


Рис. 3.27. Рентгенограммы порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного синусоидального тока 20 Гц, $f_{\text{УЗ}} = 35$ кГц; $T = 343$ К, $i = 2,5$ А/см² и прокалённого при температуре, К:
1 – 343; 2 – 573; 3 – 873

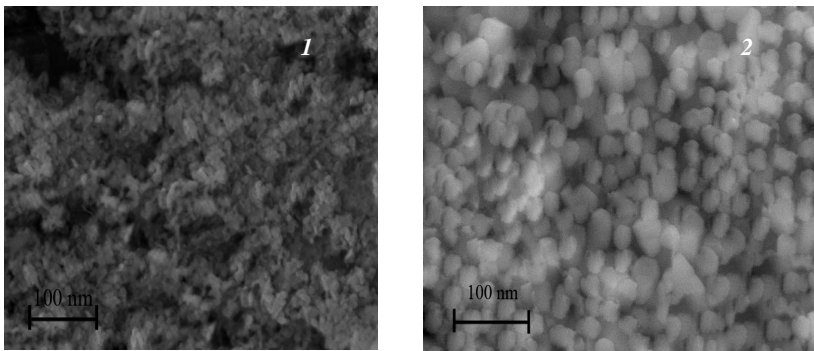


Рис. 3.28. Микрофотографии порошка оксида никеля, полученного при частоте переменного тока 20 Гц, $f_{\text{УЗ}} = 35$ кГц, $T = 343$ К, $i = 2,5$ А/см² и прокалённого при температуре, К:
1 – 573; 2 – 873

Таким образом, проведение процесса при заданной частоте, асимметрии и плотности переменного тока и ультразвуковом воздействии позволяет получать нанодисперсные порошки оксида никеля определённого химического состава и среднего размера частиц.

3.9. Зависимость среднего размера частиц порошка оксида никеля, полученного при различных частотах переменного синусоидального и температуре прокаливании 573 и 873 К

f , Гц	T , К	573, К	873, К
	Средний размер частиц, нм		
20		6	37
50		4	32
20 ($f_{\text{ыз}} = 35$ кГц)		3	27

**3.11. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА
ОКСИДА НИКЕЛЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН**

Полученные порошки оксида никеля исследовались в каталитическом синтезе углеродных наноматериалов в ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов. Получение углеродных наноструктурированных материалов реализовалось в лабораторном реакторе для исследования каталитических процессов синтеза комбинированным способом (с индукционной составляющей) нагрева реакционной зоны. Порошок нанодисперсного оксида никеля во избежание спекания во время синтеза (проходящего при температурах 923...1073 К), был предварительно нанесён на подложку, изготовленную из радиотехнической керамики, и равномерно растёрт пестиком из фторопласта. Нанесённый на керамическую подложку порошок оксида никеля на первой стадии процесса восстанавливался в токе водорода (расход 30 см³/мин) до металлического никеля. В качестве источника углерода использовалась пропан-бутановая смесь, как относительно дешёвое и доступное сырьё. Расход углеводорода составлял 100 см³/мин. Время подачи пропан-бутановой смеси 300 с, время восстановления оксида никеля 60 с.

Углеродные наноматериалы, полученные при применении в качестве катализатора, восстановленного порошка оксида никеля синтезированного электрохимическим способом, исследовались на сканирующем электронном микроскопе (Neon 40) и просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX.

СЭМ-изображения УНМ, полученных при испытаниях катализаторов на основе ПОН, представлены на рис. 3.29.

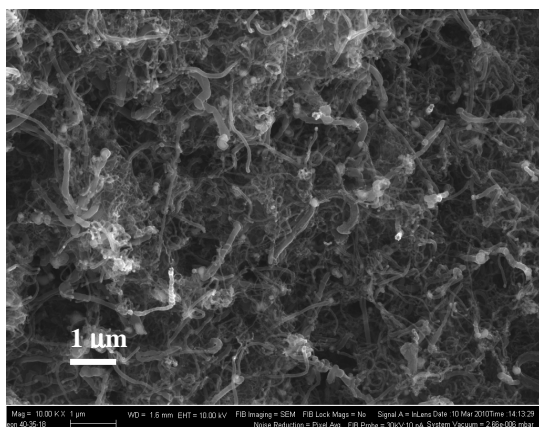


Рис. 3.29. Фотография УНМ, полученная методом сканирующей электронной микроскопии

На рисунке 3.30 представлены изображения УНМ, снятые с использованием электронного просвечивающего микроскопа. На общем виде углеродных объектов (рис 3.30, *а*) видна одиночная волокнистая структура с диаметром волокон и внутреннего канала 30 и 10 нм соответственно. Во внутреннем канале имеются перемычки. Справа внизу наблюдается скопление частиц катализатора. Наблюдается углеродная волокнистая структура (рис 3.30, *б*). Хорошо видны внутренние каналы большого диаметра. Углеродная волокнистая структура имеет конические стенки (рис 3.30, *в*) с углом конусности 20...24°, внешним диаметром 30 нм и внутренним диаметром 7 нм. Углеродная волокнистая структура с коническими стенками имеет угол конусности \approx 40...46°, внешним диаметром 21 нм и внутренним диаметром 8 нм (рис 3.30, *г*).

Выход продукта на грамм катализатора составляет 11 г.

Таким образом, испытания в каталитическом газофазном процессе получения углеродных наноматериалов пиролизом углеводородного сырья в лабораторном реакторе с индукционным нагревом, синтезированных нами нанодисперсных порошков оксидов никеля, дали положительные результаты с хорошим выходом целевого продукта.

Показана перспективность использования, полученных нанодисперсных порошков в качестве катализаторов синтеза УНМ, как альтернатива применяющимся в настоящее время катализаторам, полученным традиционным методом «мокрого» сжигания [116 – 121], отличающегося большими выбросами в атмосферу загрязняющих веществ, в том числе оксидов азота.

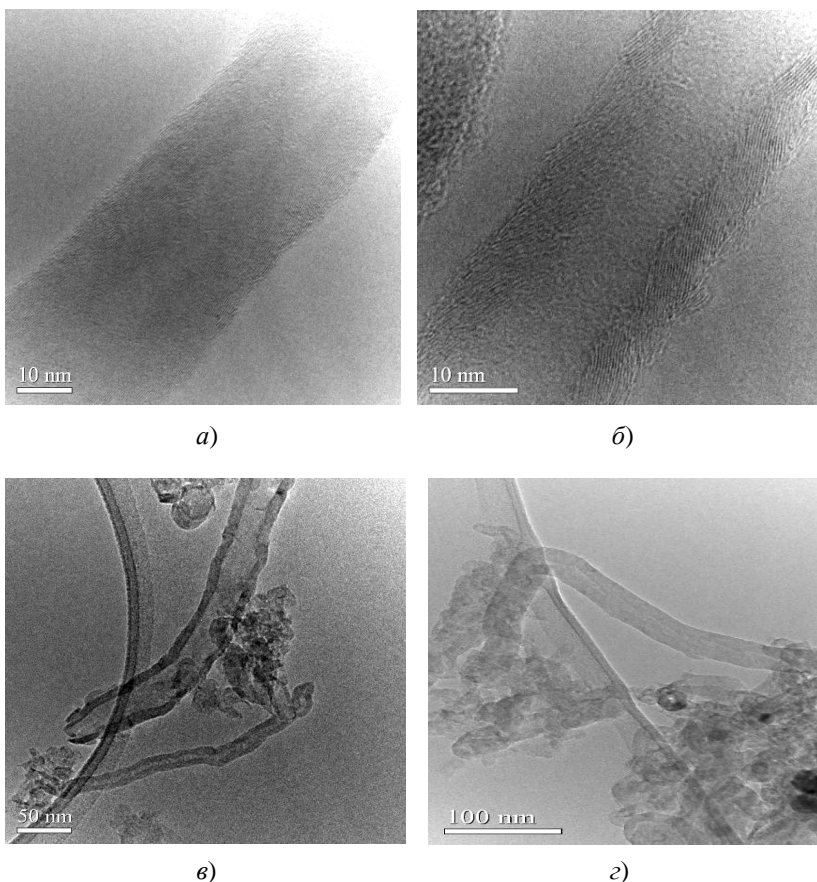


Рис. 3.30. Изображения УНМ, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии
(пояснения смотри в тексте)

Итак, нами экспериментально установлено, что на скорость электрохимического расхода никеля влияют концентрация раствора гидроксида натрия, плотность переменного синусоидального тока, температура раствора электролита и частота переменного синусоидального тока. Получены аппроксимационные уравнения, связывающие параметры процесса с концентрацией и частотой переменного тока.

Найдены эффективные режимы синтеза нанодисперсных порошков оксида никеля: температура раствора щёлочи 343 К, частота переменного синусоидального тока 20 Гц и плотность симметричного тока $2,5 \text{ A/cm}^2$. Скорость расхода никеля при этом составляет $75 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{ч)}$.

Обнаружено явление интенсивного разрушения никеля при электролизе переменным асимметричным током. Установлено, что при $i_a > 0,25 \text{ A/cm}^2$ во всех случаях получаются порошки чёрного цвета, а при $i_a < 0,25 \text{ A/cm}^2$ цвет порошков приобретает зеленоватый оттенок, что соответствует формированию двухвалентных соединений никеля. Таким образом, выбрав соотношения плотностей тока, в катодные и анодные полупериоды можно получить порошки заданного состава. Максимальная скорость расхода никеля наблюдается при $i_a/i_k = 2,5$.

Впервые показано, что применение переменного синусоидального тока с различной частотой позволяет получать порошки оксида никеля с заданным гранулометрическим составом (20 Гц: 40...100 нм; 30 Гц: 20...70 нм; 50 Гц: 10...40 нм; 70 Гц: 10...25 нм).

При наложении ультразвука (20...100 кГц) скорость расхода никеля увеличена нами в 2 раза. Образующиеся в данных условиях нанодисперсные порошки оксида никеля имеют размер частиц 9...15 нм.

Нанодисперсный порошок оксида никеля, полученный электролизом на переменном токе, рекомендован для использования в производстве углеродных наноматериалов в ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов. Производимые углеродные волокна имеют морфологию стопка – чашка с углом конусности от 20 до 46 °С, внешним диаметром 21...30 нм, внутренним диаметром 7...12 нм и длиной до 3 мкм. Выход продукта на 1 г катализатора составляет 11 г.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ТРЕУГОЛЬНОЙ И СИНУСОИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ НИЗКИХ СКОРОСТЯХ СКАНИРОВАНИЯ ПОТЕНЦИАЛА

Никель относится к числу легко пассивирующихся металлов [122 – 123]. В растворах щёлочей никель сохраняет устойчивое пассивное состояние. Большинство исследований по изучению поведения никелевого электрода в растворах щёлочей было проведено в растворах со сравнительно низкой концентрацией щёлочи [58 – 62]. Электрохимическое поведение никеля в концентрированных растворах гидроксида натрия при низких скоростях развёртки потенциала представляет интерес для получения целостной картины поведения никеля в связи с возможностью получения нанодисперсного порошка оксида никеля, который после восстановления используется в качестве катализатора при синтезе углеродных нанотрубок и нановолокон.

Для исследования поведения никелевых электродов в растворе гидроксида натрия различной концентрации мы использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Потенциодинамические исследования, оказывающиеся весьма полезными для систем, характеризующихся глубокой пассивностью, проводили с использованием треугольной формы напряжения.

ЦВА, снятые на никелевом электроде в растворе гидроксида натрия при скоростях сканирования потенциала от 20 до 100 мВ/с имеют характерную для пассивирующихся металлов форму, меняющуюся с ростом температуры и концентрации гидроксида натрия. Электрохимическое поведение никеля при анодной поляризации в щелочных растворах, связанное с переходом его в соединения различной степени окисления, может быть проанализировано на основе термодинамического анализа системы, проводимого обычно с помощью диаграммы Пурбэ (потенциал – рН).

Анализ полученных нами ЦВА (рис. 4.1 и 4.3), снятых в растворах гидроксида натрия различной концентрации, показывает, что начиная от стационарного потенциала, с которого начинается съёмка ЦВА, поверхность никеля по мере циклирования покрывается плёнкой $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и все последующие реакции идут уже на её поверхности, что находится в полном соответствии с диаграммой Пурбэ.

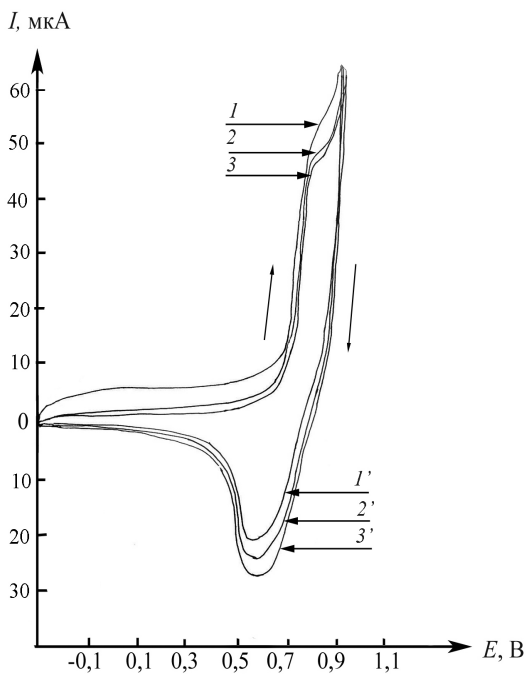


Рис. 4.1. Циклические вольтамперограммы, снятые на никеле в 1 М растворе NaOH при скорости развёртки, равной 20 мВ/с:
 1, 2, 3 – прямой ход; 1', 2', 3' – обратный ход

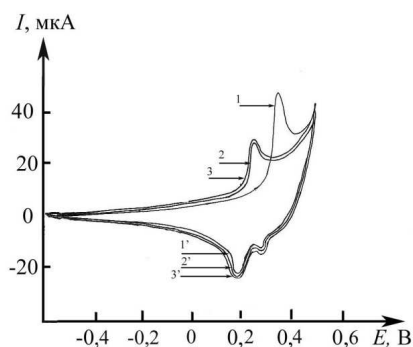


Рис. 4.2. Циклические вольтамперограммы, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH при скорости развёртки, равной 20 мВ/с:
 1, 2, 3 – прямой ход; 1', 2', 3' – обратный ход

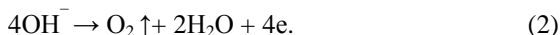
Следует отметить, что образование двухвалентных соединений никеля в данной области потенциалов происходит необратимо. Подтверждением этому является отсутствие токов восстановления соответствующих оксидов в катодный полупериод тока. К тому же, как видно из рис. 4.1 по мере циклирования в области потенциалов $-0,1 \dots -0,5$ В, происходит уменьшение анодных токов, что говорит о том, что в катодный полупериод тока низшие оксиды не восстанавливаются, а накапливаются на поверхности электрода, и все последующие реакции идут уже непосредственно на поверхности низших кислородных соединений никеля. При дальнейшей анодной поляризации происходит постепенное окисление никелевого электрода с образованием соединений никеля с более высокой степенью окисления (NiOOH , Ni_2O_3 и нестойкого соединения NiO_2).

При более глубокой анодной поляризации на поверхности никелевого электрода происходит выделение кислорода.

На механизм выделения кислорода на оксидноникелевом электроде существует несколько точек зрения. По одной из них [71] выделение кислорода происходит в результате разложения нестабильного диоксида никеля по реакции



Согласно другой точке зрения [74], выделение кислорода происходит непосредственно из гидроксогрупп по реакции 2:



При катодной поляризации протекает ряд последовательных реакций восстановления, образующихся в анодный полупериод оксидов никеля до соединений с низкой степенью окисления. При катодной поляризации на ЦВА, снятых в растворах гидроксида натрия с концентрацией от 13 до 17 М, мы обнаружили два пика восстановления образовавшихся за анодный полупериод продуктов (рис. 4.3). Анализ полученных поляризационных кривых показывает, что в концентрированных растворах гидроксида натрия на электроде могут происходить процессы восстановления оксида никеля (IV) до NiOOH или Ni_2O_3 , равновесные потенциалы которых близки в полном соответствии с диаграммой Пурбэ. В растворах с концентрацией меньше 13 М обнаруживается только один пик восстановления высших кислородных соединений никеля. Видимо, в растворах гидроксида натрия относительно малой концентрации образуется небольшое количество нестабильного диоксида никеля, который почти полностью успевает разложиться в анодный полупериод по реакции (2) с выделением кислорода.

Следует отметить, что увеличение концентрации NaOH приводит к смещению стационарного потенциала никелевого электрода от $-0,2$ В в 1 М растворе NaOH и до $-0,6$ В в 17 М растворе NaOH, что хорошо согласуется с диаграммой Пурбэ. Повышение концентрации гидроксида натрия приводит к смещению обратимого электродного потенциала реакции перехода $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ в область меньших значений (рис. 4.4). При этом облегчается процесс окисления никеля.

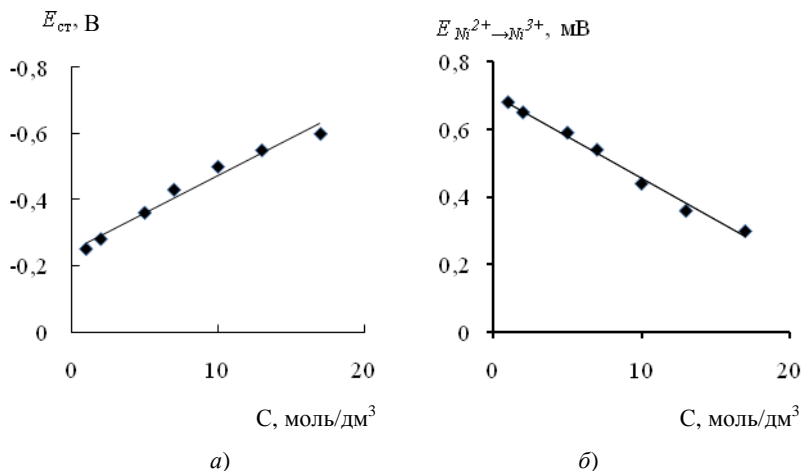


Рис. 4.4. Зависимость стационарного потенциала (а) и потенциала начала реакции $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ (б) от концентрации NaOH

ЦВА хорошо воспроизводятся на протяжении нескольких десятков циклов (рис. 4.1 и 4.2). Эволюция ЦВА сводится к медленному и постепенному увеличению высоты максимумов тока в катодный и анодный полупериоды без изменения их положения и соотношения между ними. Никаких новых особенностей на ЦВА не возникает. Подобная закономерность наблюдается и в растворах гидроксида натрия с концентрацией от 1 до 10 М. При снятии ЦВА в растворах гидроксида натрия с концентрацией от 13 до 17 М потенциал пика при втором цикле на анодной ветви кривой смещается в положительную сторону на 50 мВ (рис. 4.3). В менее концентрированных растворах смещения потенциала не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что при циклировании в начальные моменты времени в концентрированных растворах гидроксида натрия происходит формирование достаточно плотной оксидной плёнки, обладающей малой электропроводностью, которая в катодный полупериод восстанавливается с большим трудом. Увеличение концентрации щёлочи до 10 М (рис. 4.5) приводит к росту токов анодного окисления и катодного восстановления оксидов никеля.

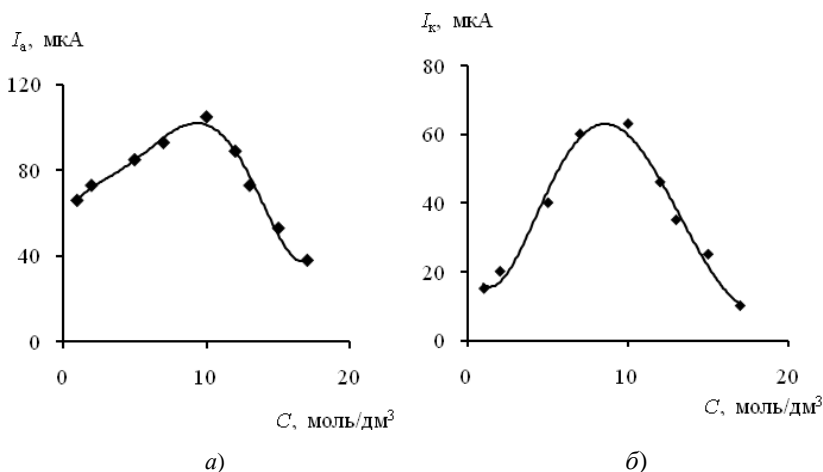


Рис. 4.5. Зависимость максимума тока анодного (а) и катодного (б) пиков от концентрации NaOH

Дальнейшее увеличение концентрации NaOH от 10 до 17 М приводит к монотонному снижению как катодных, так и анодных токов.

Скорее всего, в концентрированном растворе щёлочи облегчается формирование защитного пассивного слоя, обладающего большим омическим сопротивлением, и ток пассивации никелевого электрода падает. Увеличение скорости развёртки потенциала для всех исследуемых концентрации практически не влияет на величину токов в области пассивного состояния никеля при потенциалах от $E_{ст}$ до $E_{Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}}$.

Увеличение скорости сканирования потенциала приводит к возрастанию как анодных, так и катодных токов в области обратимого перехода $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ во всех исследованных концентрациях (рис. 4.6 и рис. 4.7: I – прямой ход; I' – обратный ход). Прямолинейный характер зависимости высоты пиков окисления и восстановления оксидов никеля от скорости развёртки потенциала для всех рассмотренных концентраций свидетельствует о том, что электрохимические процессы в данной системе протекают с диффузионными ограничениями (рис. 4.8).

Интересным было проследить, как влияет смещение начального катодного потенциала поляризации и величина максимально задаваемого анодного потенциала поляризации, на электрохимическое поведение никелевого электрода в растворах гидроксида натрия с концентрацией 17 М. Следует отметить, что большинство работ [124 – 126], посвящённых изучению влиянию вышеописанных факторов на поведение никелевого электрода проводились в растворах щёлочей с концентрацией от 0,1 до 1 М. Данные об устойчивости оксидов в концентрированных растворах гидроксида натрия в этих работах не приводятся.

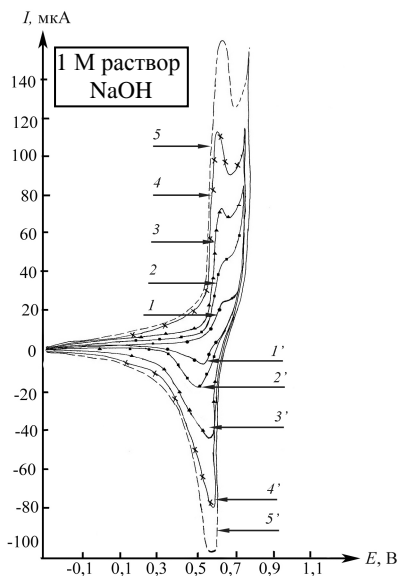


Рис. 4.6. ЦВА на Ni в 1 М растворе NaOH при скоростях развёртки потенциала, мВ/с:
 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200

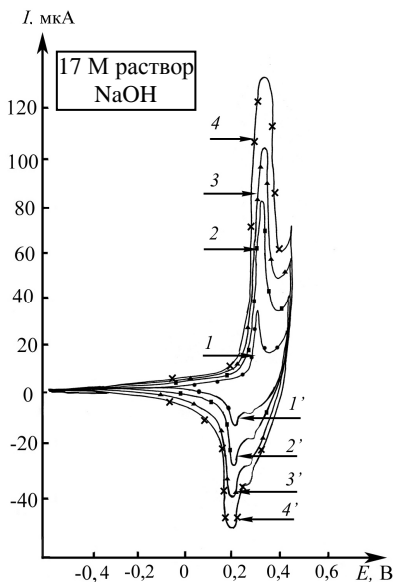


Рис. 4.7. ЦВА на Ni в 17 М растворе NaOH при скоростях развёртки потенциала, мВ/с:
 1 – 20; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200

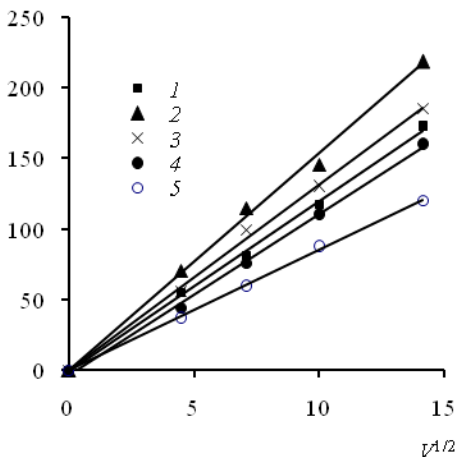


Рис. 4.8. Зависимость высоты анодного пика на ЦВА от квадрата скорости развёртки потенциала при различных концентрациях NaOH, М:
 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 13; 5 – 17

Нами были проведены исследования по изучению влияния анодной и катодной поляризации на поведении никеля в 17 М растворе NaOH. По мере увеличения максимального значения потенциала анодной поляризации при постоянстве его катодного значения высота максимума на катодной ветви увеличивается, и потенциал его смещается в сторону отрицательных значений, что говорит об увеличении толщины оксидного слоя (рис. 4.9).

С целью более подробного изучения этого явления нами сняты I, E кривые при наложении треугольных импульсов напряжения с выдержкой при заданном анодном потенциале. На рисунке 4.10 представлены I, E кривые, полученные при наложении импульсов напряжения в 17 М растворе гидроксида натрия с амплитудой $-0,6 \dots 0,4$ В и выдержкой при анодном потенциале 0,4 В от одной до трёх секунд. На ЦВА кривых видно, что с увеличением времени выдержки наблюдается повышение катодного тока, что соответствует накоплению на поверхности электрода оксидов никеля и адсорбированного кислорода. При этом потенциал катодного максимума тока не зависит от времени выдержки. Это указывает на то, что заметного упрочнения связи оксидов с поверхностью при этом не происходит.

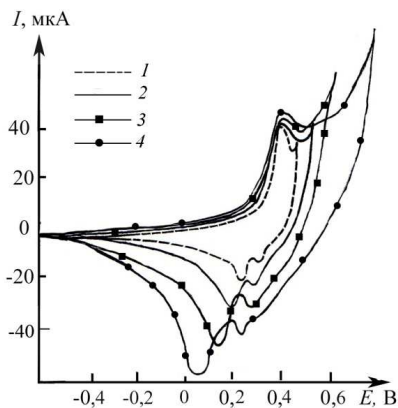


Рис. 4.9. ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH от стационарного потенциала при анодном потенциале E_a , В: 1 – 0,4; 2 – 0,5; 3 – 0,6; 4 – 0,8

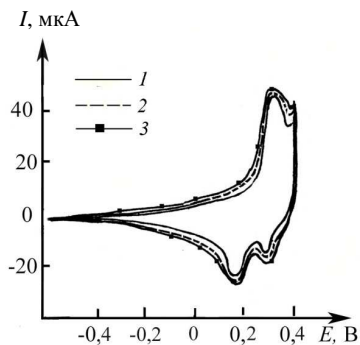


Рис. 4.10. ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH от $E_{ст}$ с выдержкой при $E_a = 0,4$ В в течение времени, с: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3

Несколько иная картина имеет место при смещении анодного потенциала в область значений положительнее 0,4 В. С увеличением времени выдержки величина тока в интервале потенциалов +0,6...-0,4 В понижается, а потенциал катодного максимума сдвигается в отрицательную сторону (рис. 4.11). Подобная закономерность наблюдается и при смещении анодного потенциала до 0,8 В (рис. 4.12).

Эти факты свидетельствуют об увеличении количества оксидов никеля и адсорбированного кислорода на поверхности электрода при смещении анодного потенциала в область положительных значений.

При смещении начального катодного потенциала поляризации в отрицательную сторону (вплоть до потенциала выделения водорода в данном растворе) на ЦВА, снятых в 1...17 М растворе NaOH, можно выделить следующие участки в областях потенциалов: -0,85...-0,37 В; -0,82...-0,4 В; -0,75...0,45 В для 1, 10, 17 М раствора щёлочи соответственно. При указанных потенциалах возможны процессы ионизации адсорбированного на поверхности атомарного водорода и образование двухвалентных соединений никеля (рис. 4.13). Вид вольтамперограммы в этой области потенциалов сложен и выделение парциальных кривых указанных выше реакций практически невозможен.

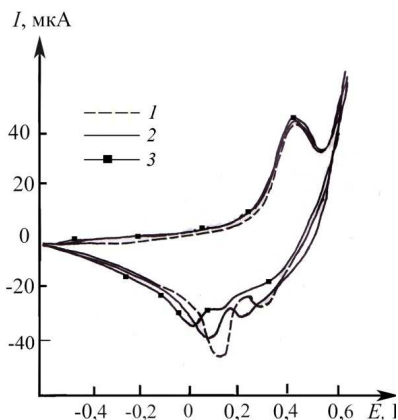


Рис. 4.11. ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH от $E_{ст}$ с выдержкой при $E_a = 0,6$ В в течение времени, с:
1 – 1; 2 – 2; 3 – 3

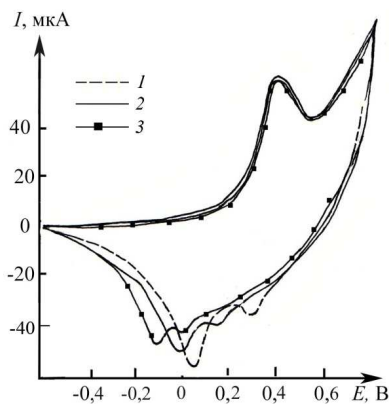


Рис. 4.12. ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH от $E_{ст}$ с выдержкой при $E_a = 0,8$ В в течение времени, с:
1 – 1; 2 – 2; 3 – 3

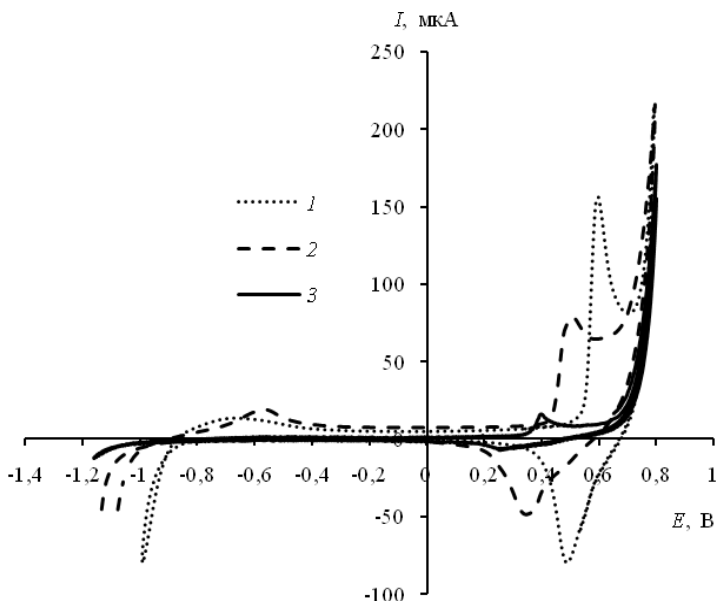
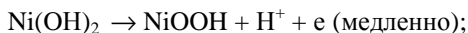


Рис. 4.13. ЦВА, снятые на никеле от равновесного потенциала выделения водорода в исследуемых растворах NaOH с концентрацией, М:

1 – 1; 2 – 10; 3 – 17

По мере сдвига потенциала в положительную сторону в области потенциалов от 0,3 до 0,65 В на ЦВА наблюдаются пики. В области потенциалов от 0,44 до 0,55 В, от 0,35 до 0,44 В, от 0,3 до 0,37 В для 1, 10, 17 М раствора NaOH соответственно возможно протекание реакции образования NiOOH.

При дальнейшей поляризации по мере увеличения толщины оксидного слоя, по-видимому, происходит переход NiOOH в Ni₂O₃, сопровождающееся уплотнением оксидного слоя и уменьшением тока. При значительной анодной поляризации наблюдается выделение кислорода. Для установления схемы образования NiOOH нами были построены графики изменения потенциала от логарифма плотности тока при заданном pH ($E - \lg i$)_{pH} и изменения логарифма плотности тока от активности ионов гидроксида ($\lg i - \lg a_{\text{OH}^-}$)_η при постоянном перенапряжении в области потенциалов реакции образования трёхвалентных соединений никеля. Установлено, что производная ($dE/d\lg i$)_{pH} не зависит от pH и равна 0,12 В, а производная ($d\lg i/d\lg a_{\text{OH}^-}$)_η = 0. Следовательно, замедленной стадией является отрыв электрона от молекулы гидроксида никеля, порядок реакции по гидроксид ионам равен нулю, а схему образования трёхвалентного оксида никеля можно записать в виде



На катодных кривых достаточно чётко наблюдаются только максимумы при снятии высших кислородных соединений никеля. Подобные закономерности характерны как для 1 М раствора щёлочи, так и для 17 М (рис. 4.14 и 4.15).

Следует отметить, в 17 М растворе гидроксида натрия ток в области потенциалов от $E_{\text{ст.}}$ до $-0,4$ В, соответствующей образованию двухвалентных соединений никеля по мере циклирования уменьшается. Следовательно, при циклировании на поверхности электрода остаётся некоторая часть оксидов, которые не восстанавливаются в катодный полупериод тока и накапливаются на поверхности электрода.

Подобная закономерность отсутствует в растворах гидроксида натрия с концентрацией от 1 до 5 М в соответствующей области потенциалов. Анализ полученных циклических вольтамперограмм показывает, что при стационарном потенциале, с которого начинается съёмка ЦВА, поверхность никеля по мере циклирования покрывается плотной плёнкой Ni(OH)_2 , и все последующие реакции образования и восстановления Ni_3O_4 и Ni_2O_3 или NiOOH идут на её поверхности.

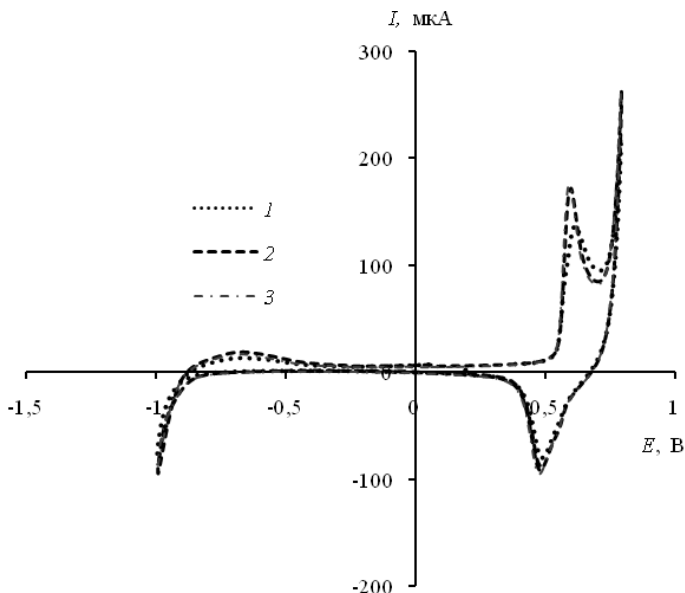


Рис. 4.14. ЦВА, снятые на никеле в 1 М растворе NaOH от равновесного потенциала выделения водорода в данном растворе при циклировании:

I – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл

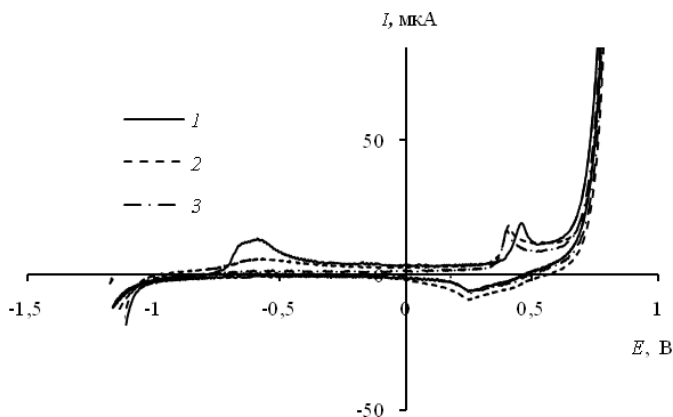


Рис. 4.15. ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH от равновесного потенциала выделения водорода в данном растворе при циклировании:
1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл

Величины потенциалов, отвечающие началу роста анодных или катодных токов, близки к значениям термодинамически обратимых потенциалов электродных реакций, согласно диаграмме Пурбэ. Дальнейшее повышение концентрации NaOH приводит к образованию на поверхности никеля в анодный полупериод плотного слоя оксидов, которые не полностью восстанавливаются в катодный полупериод тока.

4.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ ВЫСОКИХ СКОРОСТЯХ СКАНИРОВАНИЯ ПОТЕНЦИАЛА

Изучение электрохимического поведения никеля при поляризации переменным током высокой частоты треугольной формы в растворах гидроксида натрия различной концентрации проведено с целью установления корреляции между скоростью разрушения никеля и задаваемой областью циклирования потенциала.

ЦВА в данной серии экспериментов снимались при скоростях сканирования потенциала 2...500 В/с при температуре раствора NaOH 298 К и различных концентрациях гидроксида натрия. В первой части опытов ЦВА снимались на воздушно окисленном никелевом электроде, т.е. от стационарного потенциала электрода в данном растворе до потенциала выделения кислорода.

Следует отметить, что, когда потенциал быстро меняется (как это было в наших потенциодинамических опытах), реакции на поверхности электрода могут не успевать проходить с полным расходом пред-

шествующего продукта, если их скорость недостаточно велика. Возможен такой случай, когда потенциал достигает величины, при которой идёт какая-то поверхностная реакция, но скорость её невелика, образующееся вещество не успевает закрыть всю поверхность, а потенциал достигает величины, когда возможны другие реакции. В этом случае на поверхности электрода могут присутствовать несколько фаз, которые находятся в равновесии между собой и могут протекать реакции, отличающиеся от реакции при скоростях развёртки 20...100 мВ/с, когда последовательность превращения оксидов не нарушается. Следует отметить, что область потенциалов устойчивости тех или иных оксидов находились в тех же пределах, что и при скоростях сканирования потенциала 20...100 мВ/с.

ЦВА, снятые на воздушно окисленном никеле в растворах гидроксида натрия различной концентрации при скоростях сканирования потенциала 2...200 В/с и потенциалах от $E_{ст}$ до 0,8 В показаны на рис. 4.16, 4.17 и 4.18.

Обращает на себя внимание тот факт, что на ЦВА, снятых на никелевом электроде при различных концентрациях гидроксида натрия, не обнаруживается каких-либо пиков, которые можно было бы интерпретировать, как отвечающие окислению никеля до двухвалентного состояния. По-видимому, это связано с тем, что при потенциалах, с которых начиналась съёмка ЦВА, поверхность электрода была уже покрыта оксидом двухвалентного никеля.

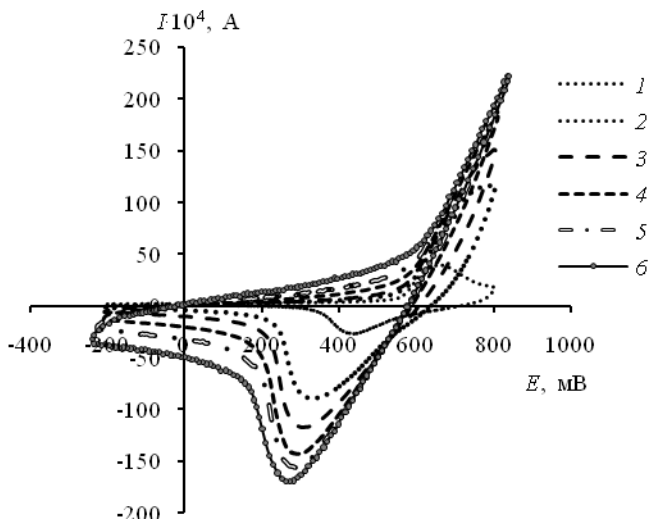


Рис. 4.16. ЦВА, снятые на никеле в 1 М растворе NaOH при 298 К и различных скоростях развёртки потенциала, В/с:
 1 – 2; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100; 6 – 200

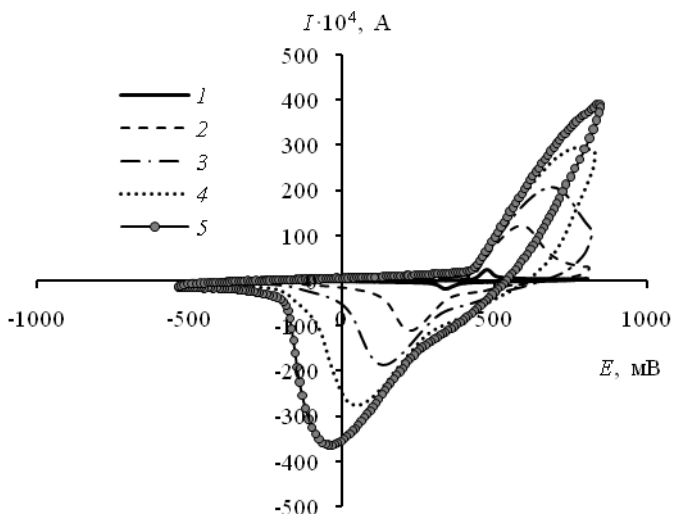


Рис. 4.17. ЦВА, снятые на никеле в 10 М растворе NaOH при 298 К и различных скоростях развёртки потенциала, В/с:
 1 – 2; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 200

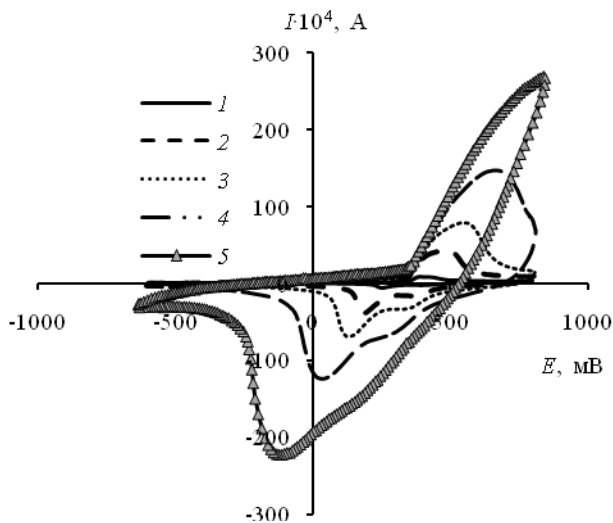


Рис. 4.18. ЦВА, снятые на никеле в 17 М при 298 К и различных скоростях развёртки потенциала, В/с:
 1 – 2; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100; 6 – 200

Увеличение скорости развёртки потенциала для всех исследуемых концентраций практически не влияют на величины токов при потенциалах от $E_{ст}$ до 0,3 В. Заметные отличия имеются только в области обратимого перехода $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ – с увеличением скорости развёртки потенциала происходит возрастание катодных и анодных токов. Как и при низких скоростях сканирования потенциала, для скоростей 2...200 В/с в катодный полупериод тока, для концентраций гидроксида натрия 1...10 М отмечается один пик восстановления образующихся в анодном полупериоде оксидов. В 17 М растворе щёлочи можно отметить два катодных пика восстановления, образующихся в анодный полупериод оксидов.

Таким образом, на никелевом электроде в растворах гидроксида натрия различной концентрации происходит образование плёнки оксидов, имеющей переменный состав по толщине слоя. Восстановление этих оксидов протекает различно: одни оксиды дают отчетливые волны или пики восстановления, а другие нет. Полученные нами данные показывают, что низшие оксиды восстанавливаются труднее. Как известно [57], низшие оксиды обладают гораздо меньшей электропроводностью, чем высшие. С уменьшением степени окисления оксидов, образующихся на никелевых электродах, наблюдается рост удельного сопротивления плёнки и замедленная диффузия реагирующих частиц сквозь слой низшего оксида. Соответственно, в катодный полупериод высшие оксиды восстанавливаются без заметных диффузионных затруднений, а восстановление низших оксидов затруднено стадией диффузией в твёрдой фазе, что согласуется с данными Н.Д. Луковцева [57]. Повышение концентрации гидроксида натрия приводит к устойчивой пассивации никеля. С увеличением концентрации щёлочи потенциал полной пассивации никелевого электрода $E_{пп}$ смещается в отрицательную сторону, что говорит об облегчении пассивации никеля в концентрированных растворах гидроксида натрия при наложении высоких скоростей развёртки потенциала (рис. 4.19). Интервал потенциалов $\Delta E_{п}$, в котором сохраняется пассивное состояние электрода, с повышением концентрации гидроксида натрия увеличивается, что также говорит в пользу большей запассивированности электрода в концентрированных растворах гидроксида натрия при наложении высоких скоростей развёртки потенциала.

При наложении скоростей развёртки потенциала 2...200 В/с в растворе гидроксида натрия с концентрацией 10...17 М после циклирования в течение 5 минут на поверхности никелевого электрода наблюдаются следы разрушения.

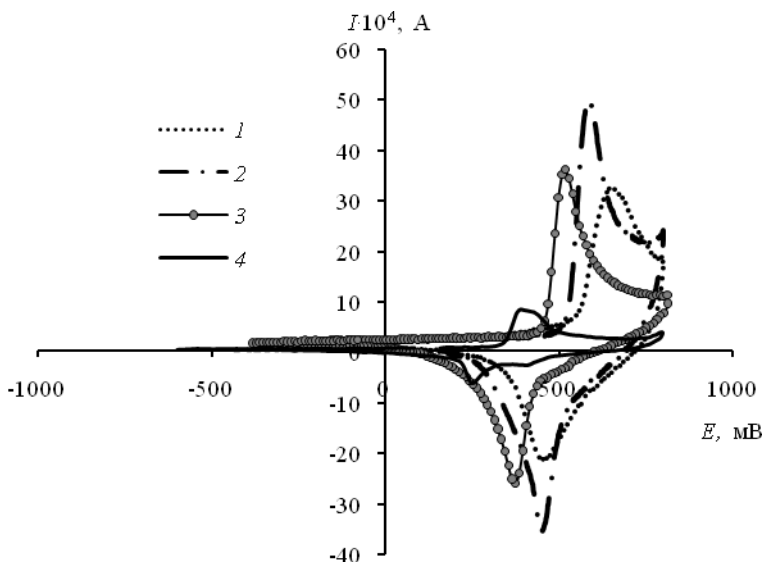


Рис. 4.19. ЦВА, снятые при скорости сканирования потенциала 2 В/с в растворе гидроксида натрия с различной концентрацией, М:
 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 17

Электрод покрывается слоем порошка оксида никеля тёмного цвета. Причем, чем выше значения концентраций щёлочи, тем больше на поверхности электрода образуется порошка (рис. 4.20). Поверхность же никелевого электрода, циклирование которого проводилось в растворах гидроксида натрия низкой концентрации, остаётся блестящей.

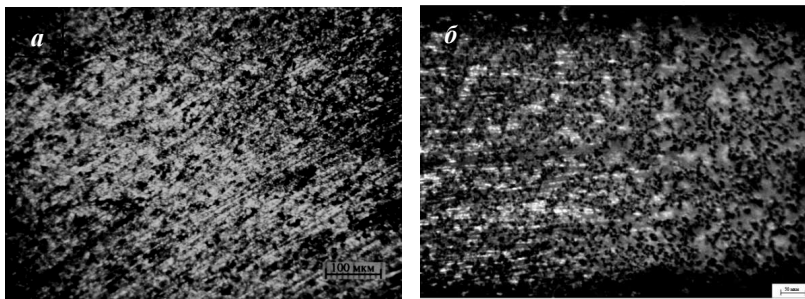


Рис. 4.20. Поверхность никелевого электрода после циклирования в области потенциалов от $E_{ст}$ до 0,8 В в 10 М (а) и 17 М (б) растворе NaOH

Причину этого следует искать в различии количества электричества, пошедшего в анодный и катодный полупериоды тока на процессы окисления и восстановления. Очевидно, что если в катодный полупериод тока на процесс восстановления пойдёт меньшее количество электричества, чем в анодный полупериод тока на процессы окисления, то разрушение электрода будет иметь место. Для подтверждения сказанного был использован метод на основе общего положения о пропорциональности площади под пиком кривой $E - \tau$ количеству, протекающего через систему электричества [128, 129]. При малых концентрациях щёлочи количество электричества, пошедшее на анодный процесс образования оксидов, вполне соизмерим с количеством электричества, пошедшим на восстановительные процессы (табл. 4.3). Следствием этого является отсутствие накопления оксидов и разрушения электрода. Повышение концентрации гидроксида натрия приводит к увеличению соотношения количества электричества, пошедшего на образование высших оксидов никеля в анодный полупериод к количеству электричества, пошедшего на их восстановление в катодном полупериоде. При концентрации щёлочи, равной 17 М, оно достигает 4,94.

По-видимому, в концентрированных растворах гидроксида натрия происходит формирование пористой и толстой оксидной плёнки, которая не успевает восстановиться полностью в катодный полупериод тока. При этом на поверхности электрода происходит накопление оксидов никеля и его осыпание в виде чёрного нанодисперсного порошка.

4.1. Влияние концентрации гидроксида натрия на количество электричества, идущее на анодные процессы окисления и катодные процессы восстановления

C, M	$q_a \cdot 10^4, Кл$	$q_k \cdot 10^4, Кл$	q_a / q_k
1	4,3	4,10	1,04
2	3,7	2,66	1,39
5	2,9	1,84	1,57
7	2,3	1,31	1,75
10	1,8	0,90	2,00
13	1,0	0,34	2,90
15	0,65	0,17	3,80
17	0,24	0,048	4,94

Если сместить начальный катодный потенциал поляризации электрода в отрицательную сторону, то скорость разрушения никеля значительно возрастёт, что характерно для всех концентраций гидроксида натрия. На поверхности электрода образуется нанодисперсный порошок оксида никеля, который осыпается на дно электрохимической ячейки. Причём, чем ниже концентрация гидроксида натрия, тем отрицательнее должен быть смещён начальный катодный потенциал для того, чтобы началось разрушение никеля (рис. 4.21). Разрушение никеля в 10...17 М растворах NaOH начинается уже при циклировании от $E_{ст}$. Это свидетельствует о том, что в концентрированных растворах происходит образование толстой и рыхлой плёнки оксидов, которая при продолжительном циклировании теряет контакт с поверхностью электрода и осыпается даже при поляризации от $E_{ст}$. Следовательно, выделение водорода в концентрированных растворах щёлочи не является обязательным условием осыпания оксидов с поверхности никелевых электродов при скоростях развёртки потенциала 2...200 В/с. Интенсивное осыпание оксида никеля в 1 М растворе NaOH начинается лишь при смещении начального катодного потенциала до $-1,8$ В. Естественно, что максимальная скорость разрушения никеля для всех концентраций наблюдается лишь при смещении потенциала глубоко в катодную область.

Следует отметить, что при $E_k = -1,8$ В и прочих равных условиях, но различных концентрациях гидроксида натрия, с наибольшей скоростью никелевый электрод разрушается в 17 М растворе NaOH.

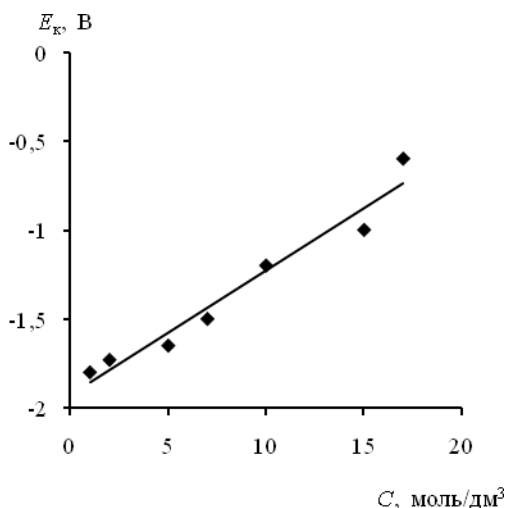


Рис. 4.21. Зависимость начального катодного потенциала при поляризации, начиная с которого начинается разрушение электрода, от концентрации гидроксида натрия при 298 К

При сравнении ЦВА (рис. 4.22 – 4.24), снятых на никелевом электроде при наложении треугольных импульсов высокой частоты и отличающихся глубиной катодной поляризации, выявлена следующая закономерность: при смещении начального катодного потенциала в отрицательную сторону величина тока на анодной части кривой увеличивается. Это свидетельствует о том, что чем интенсивнее выделяется водород в катодном цикле, тем большая часть образующихся оксидов срывается в катодный полупериод тока. Часть электрического тока также расходуется на окисление водорода, выделившегося в катодный полупериод.

Таким образом, процессы, происходящие на никелевом электроде, можно описать следующей схемой: в анодный полупериод переменного тока на поверхности никеля происходит образование слоя оксида пассивирующего металл, а в катодный полупериод тока происходит восстановление высших оксидов никеля.

Как известно, на поверхности никелевого электрода происходит образование двухслойной оксидной плёнки [76]. Первый слой, состоящий из оксидов низшей валентности, прилегает непосредственно к металлу. Второй слой состоит из оксидов с более высокой степенью окисления и располагается снаружи. Первый слой обладает плотным строением оксидной плёнки и является ответственным за процесс пассивации.

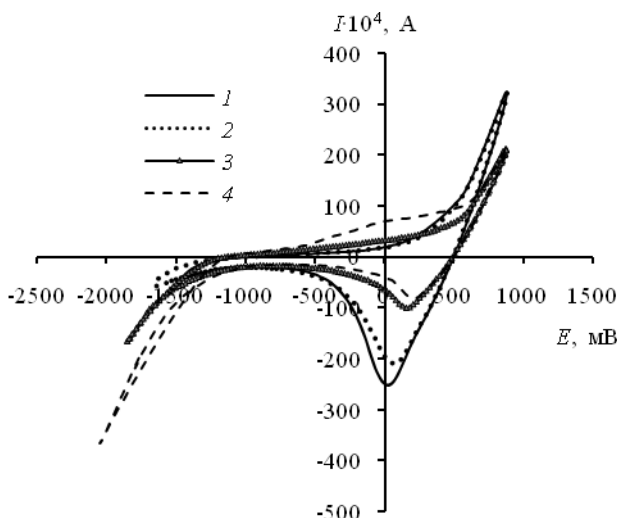


Рис. 4.22. ЦВА, снятые на никелевом электроде при скорости развёртки потенциала, равной 500 В/с, 298 К в 1 М растворе NaOH при фиксированном E_n и различном E_k , мВ:
 1 – -1400, 2 – -1600, 3 – -1800, 4 – -2000

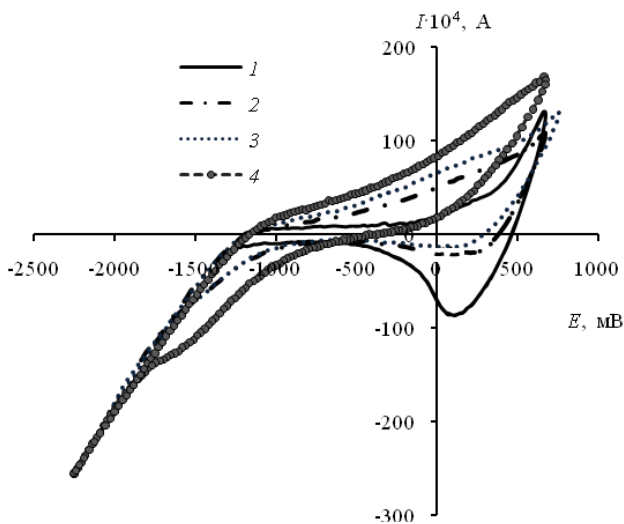


Рис. 4.23. ЦВА, снятые на никелевом электроде при скорости развёртки потенциала, равной 500 В/с, 298 К в 10 М растворе NaOH при фиксированном $E_a = 600$ мВ и различном $E_{к}$, мВ: 1 – -1400; 2 – -1600; 3 – -1800; 4 – -2000

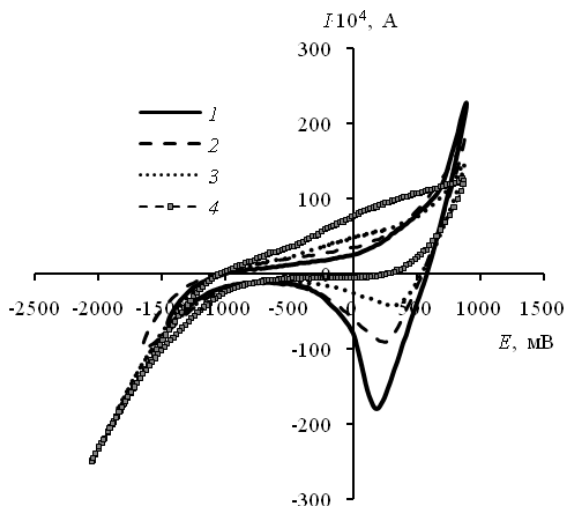


Рис. 4.24. ЦВА, снятые на никелевом электроде при скорости развёртки потенциала, равной 500 В/с, 298 К в 17 М растворе NaOH при $E_a = 600$ мВ и различном $E_{к}$, мВ: 1 – -1400; 2 – -1800; 3 – -2000; 4 – -2200

Восстановительный процесс высших оксидов начинается с границы раздела низший оксид – высший оксид и распространяется к границе раздела оксид – электролит [62]. Таким образом, в катодный полупериод происходит восстановление оксидного слоя, и осыпание невосстановившейся части оксида. В связи с тем, что анодный полупериод начинается при потенциалах отрицательнее, чем равновесный потенциал окисленной до NiO поверхности электрода, анодный процесс при циклировании начинается на свободной от оксидов поверхности электрода в соответствующем растворе. Восстановленная поверхность электрода окисляется, происходит накопление оксидов и их осыпание в катодный полупериод. Водород, выделяющийся в катодный полупериод, способствует этому. При циклировании от стационарного потенциала воздушно окисленного никелевого электрода, обновления поверхности электрод до металлического никеля не происходит, поэтому скорость разрушения электродов значительно меньше, а в разбавленных растворах гидроксида натрия осыпания оксида никеля нет. Следует отметить, что смещение катодного потенциала в отрицательную сторону имеет свои ограничения. Так например, увеличение катодной поляризации более -2 В в 17 М NaOH приводит к обильному выделению водорода, экранированию поверхности электрода и невозможности провести съёмку ЦВА. К тому же при этих условиях доля тока в анодный полупериод на окисление адсорбированного водорода возрастает, а доля тока, идущего на образование оксидов, уменьшается, соответственно уменьшается и скорость разрушения электродов.

Интересным было исследовать влияние значения задаваемых анодных потенциалов (E_2) на происходящие на никелевом электроде процессы в растворах с различной концентрацией (рис. 4.25 – 4.27). Было установлено, что при смещении E_2 в положительную сторону происходит рост катодных токов, а также смещение пика восстановления продуктов анодной реакции в отрицательную сторону. Полученные данные свидетельствуют о том, что в этих условиях происходит увеличение количества образующихся оксидов. Снижение анодного тока в области потенциалов $-1...0$ В с увеличением значения E_2 можно связать с тем что, оксиды, образующиеся при потенциалах больше 0,6 В, уже не успевают восстановиться во время катодной поляризации, и ток окисления при следующем цикле уменьшается. При циклировании в области потенциалов $-1,8...0,8$ В анодный процесс на никелевом электроде в растворах гидроксида натрия начинается при потенциалах порядка -1 В, т.е. до равновесного потенциала никеля в данном растворе.

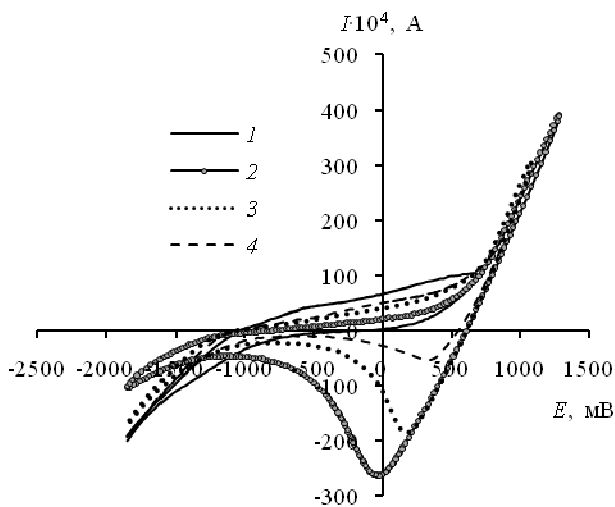


Рис. 4.25. ЦВА, снятые на никеле в 1 М растворе NaOH при скорости развёртки потенциала, 500 В/с, 298 К и анодном потенциале, мВ:
 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000; 4 – 1200

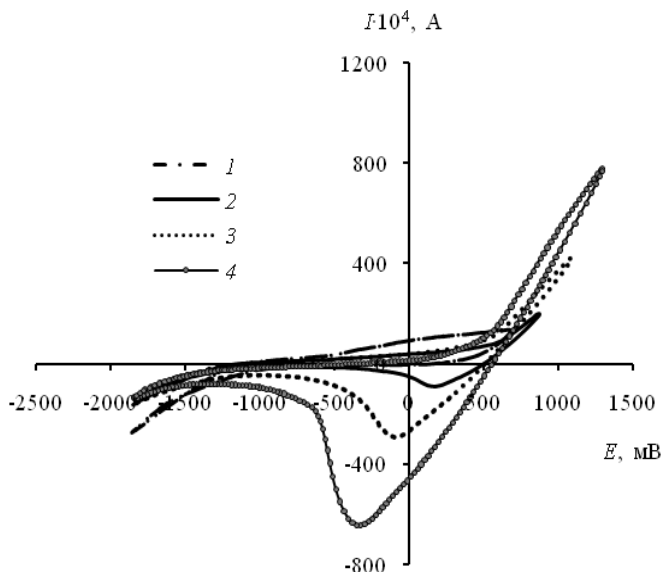


Рис. 4.26. ЦВА, снятые на никеле в 10 М растворе NaOH при скорости развёртки потенциала 500 В/с, 298 К и анодном потенциале, мВ:
 1 – 600; 2 – 800; 3 – 1000; 4 – 1200

При задании максимального анодного потенциала E_2 в 17 М NaOH более 1 В происходит смещение начала анодного процесса на никелевом электроде в положительную сторону. При этом анодный процесс начинается при потенциале около $-0,5$ В (рис. 4. 27). То есть анодные процессы на никелевом электроде начинаются при потенциалах положительнее, чем равновесный потенциал никелевого электрода в данном растворе. Следовательно при анодной поляризации более 0,8 В поверхность никелевого электрода за катодный полупериод не восстанавливается до металлического никеля, и все процессы идут на поверхности покрытой низшими кислородными соединениями никеля. Некоторым подтверждением этого факта является то, что при смещении максимального задаваемого значения анодной поляризации $E_i = 0$ сдвигается в положительную сторону, что также характерно для всех концентраций щёлочи. Таким образом, при осыпании слоя оксида в каждом цикле не обнажается поверхность электрода до металлического никеля, а процесс $Ni \rightarrow NiO$ происходит в глубине на границе никель-оксид, т.е. нет контакта металлического никеля с раствором электролита.

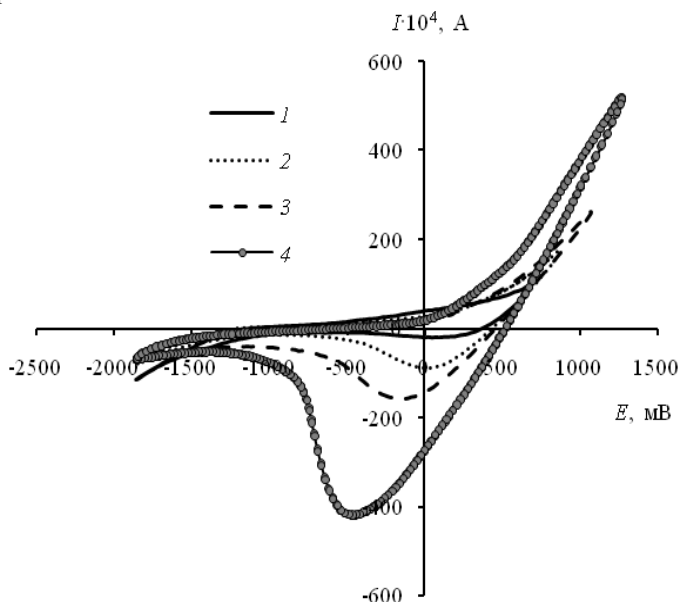


Рис. 4.27. ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH при скорости развёртки потенциала 500 В/с, 298 К и различном анодном потенциале, мВ:
 I – 600; 2 – 800; 3 – 1000; 4 – 1200

Важно отметить, что при циклировании электрода в области потенциалов $-1,8 \dots 1$ В величина анодных токов постепенно уменьшается, что говорит об уплотнении плёнки аноднообразующихся оксидов.

Для каждой концентрации гидроксида натрия существует определённое значение E_2 , при достижении которого начинается разрушение электродов (рис. 4.28).

Необходимо отметить, что разрушение наступает только тогда, когда на электроде образовался некоторый слой оксидов. Прежде, чем начнется осыпание, на электроде происходит накопление оксидов. После включения развёртки в первые моменты времени в анодный полупериод на никеле происходит образование гидрата закиси никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и дальнейшее его окисление, которое сопровождается постепенным изменением стехиометрического состава, как это указано Н.Д. Луковцевым [57]. Спустя некоторое время, на поверхности электрода образуются высшие окислы, после чего начинается разрушение никелевых электродов. Следует отметить, что анодные кривые, снятые при высоких скоростях развёртки потенциала, не имеют пиков, связанных с последовательным превращением оксидов, как это мы наблюдали при прохождении одиночных импульсов на восстановленной поверхности никеля при низких скоростях развёртки потенциала.

Связано это с тем, что за короткий промежуток времени на поверхности электрода не успевает накопиться достаточного количества вещества и пиковый характер его идентификации исчезает.

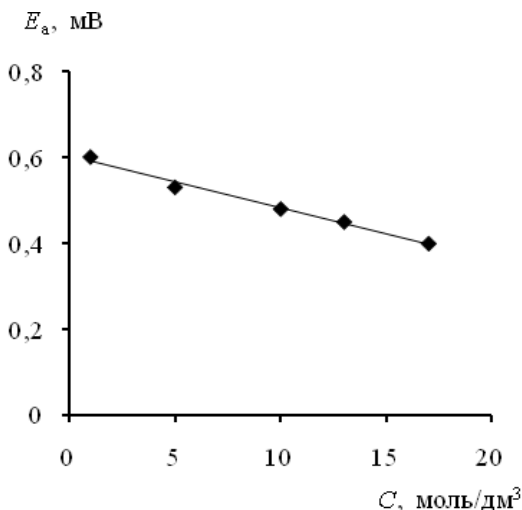


Рис. 4.28. Зависимость задаваемого анодного потенциала, при котором начинается разрушение электрода от концентрации гидроксида натрия

Визуально можно наблюдать, что при смещении анодного потенциала в положительную сторону скорость разрушения электрода значительно увеличивается. В этом случае поверхность никеля покрывается его оксидами высшей валентности и адсорбированным кислородом. При этом в катодный полупериод восстановительные процессы начинаются со снятия кислорода и восстановления высших кислородных соединений никеля, т.е. с поверхностных слоёв, следовательно, часть оксидной плёнки остаётся на поверхности электрода, накапливается и через некоторое время начинает осыпаться. Следует также отметить, что при повышении анодной поляризации меняется цвет образующихся порошков: зелёный → чёрный. Так, при достижении потенциалов 0,4 В в 17 М NaOH на поверхности электрода образуется порошок зелёного цвета, характерного для двухвалентных соединений никеля. При достижении потенциала более 0,4 В цвет порошка меняется с зелёного на чёрный, что указывает на образование в данном случае оксидов трёхвалентного никеля.

Время, необходимое для того, чтобы на поверхности электрода накопился значительный слой оксида и началось его осыпание, существенно зависит от концентрации раствора электролита, и с увеличением концентрации щёлочи оно заметно сокращается (рис. 4.29).

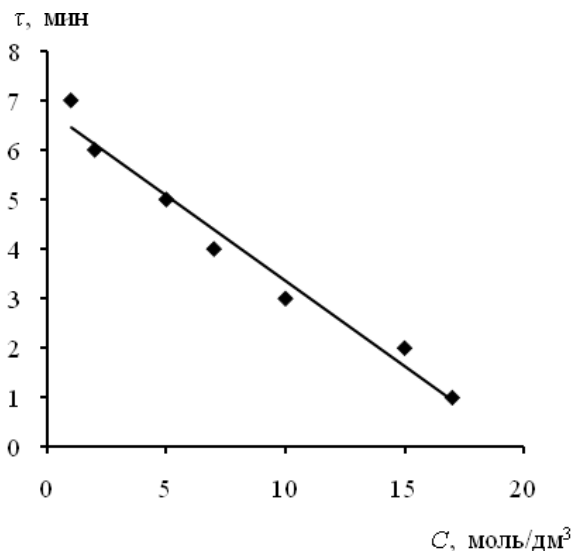


Рис. 4.29. Зависимость времени начала разрушения электрода после включения тока от концентрации гидроксида натрия

Таким образом, существуют определённые значения E_1 и E_2 , индивидуальными для каждой концентрации щёлочи, отрицательнее и положительнее которых возможно разрушение электрода. Интенсивность разрушения тем выше, чем больше интервал между значениями E_1 и E_2 . Повышение концентрации гидроксида натрия приводит к увеличению скорости растворения никелевого электрода в основном за счёт образования в концентрированном растворе гидроксида натрия плотной плёнки оксидов никеля, которые не успевают восстановиться в катодный полупериод тока, а накапливаются на поверхности электрода и срываются с неё водородом, выделяющимся в катодный полупериод.

4.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Температура оказывает заметное влияние на скорость электрохимического процесса. В общем случае повышение температуры ускоряет как электрохимические, так и диффузионные стадии, однако скорость первых растёт быстрее. При кинетическом контроле увеличение температуры стимулирует процессы ионизации металла и разряда ионов вследствие снижения активационного энергетического барьера на границе металл/раствор. В условиях диффузионных ограничений существенным становится влияние температуры на массоперенос в жидкой фазе за счёт увеличения коэффициента диффузии и снижения толщины диффузионного слоя. В широком диапазоне температур нередко наблюдается изменение природы контролирующего фактора процесса с кинетического на диффузионный. Особой сложностью отличаются термические изменения скоростей процессов с участием кислорода. В этом случае рост температуры, с одной стороны, усиливает, а массоперенос кислорода, с другой – снижает его растворимость в жидкости.

Для установления закономерностей, происходящих на никелевом электроде в различных изотермических условиях и при различных концентрациях гидроксида натрия, нами были сняты ЦВА при высоких скоростях сканирования потенциала. ЦВА, снятые на никелевом электроде в 17 М растворе гидроксида натрия в области потенциалов $-1,8 \dots 0,6$ В при различных температурах, приведены на рис. 4.30. При увеличении температуры раствора происходит рост как анодных, так и катодных токов, что указывает на ускорение процессов, идущих на никелевом электроде с повышением температуры.

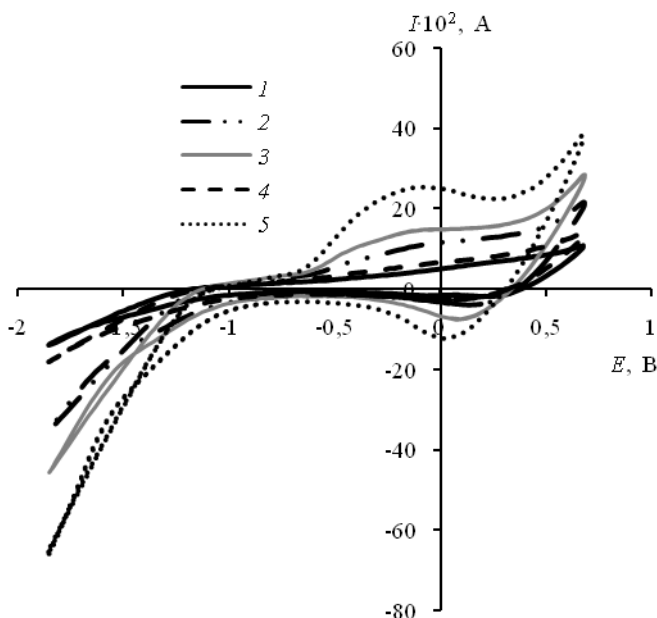


Рис. 4.30. ЦВА, снятые на никеле в 17 М растворе NaOH при скорости развёртки 500 В/с и температурах, К:
 1 – 298; 2 – 313; 3 – 333; 4 – 343; 5 – 363

Как показано в предыдущей главе, разрушение никеля в растворах гидроксида натрия с низкой концентрации при 298 К начинается при смещении катодного потенциала в отрицательную сторону до $-1,8$ В. При повышении температуры обеспечить разрушение электрода можно при смещении начального катодного потенциала в область положительных потенциалов, что характерно для всех концентраций щёлочи. Так, при 313 К в 1 М растворе NaOH следы разрушения электрода можно отметить уже при смещении катодного потенциала до $-1,6$ В, против $-1,8$ В при 298 К, т.е. при увеличении температуры разрушение никелевых электродов начинается при достижении менее отрицательных потенциалов.

Увеличение температуры раствора электролита приводит к интенсификации скорости разрушения никеля. Это может быть связано с ростом электропроводности оксидов никеля и скорости диффузии в твёрдой фазе при повышении температуры. Однако дальнейшее повышение температуры (более 343 К) приводит к уменьшению скорости разрушения никелевого электрода. По-видимому, это связано с тем, что при высоких температурах происходит увеличение прочности сце-

пления оксидов с поверхностью никелевого электрода. При повышении температуры также наблюдается облегчение процесса выделения кислорода, т.е. большее увеличение скорости выделения кислорода, по сравнению со скоростью формирования оксидов (рис. 4.30). Подобная закономерность наблюдается в щелочных источниках тока [57].

Зависимость скорости электрохимических реакций от температуры описывается уравнением

$$i = K \exp(-E_a/RT),$$

где i – плотность тока; K – скорость процесса при $T \rightarrow \infty$; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; E_a – эффективная энергия активации.

О природе контроля процесса можно судить по экспериментальной величине. Для нахождения значения E_a используют графический метод – метод политерм. Экспериментальные данные, обработанные методом политерм (рис. 4.31), показали, что в координатах $\ln i - 1/T$ при потенциалах поляризации $-0,5$ и $0,2$ В получают параллельные линии, т.е. с ростом поляризации сохраняется постоянным значение E_a . Вычисленные по углу наклона политерм величины энергии активации равны $20 \dots 23$ кДж/моль. Это значение указывает на то, что процессы, протекающие на никелевом электроде, при наложении переменного тока имеют диффузионную природу.

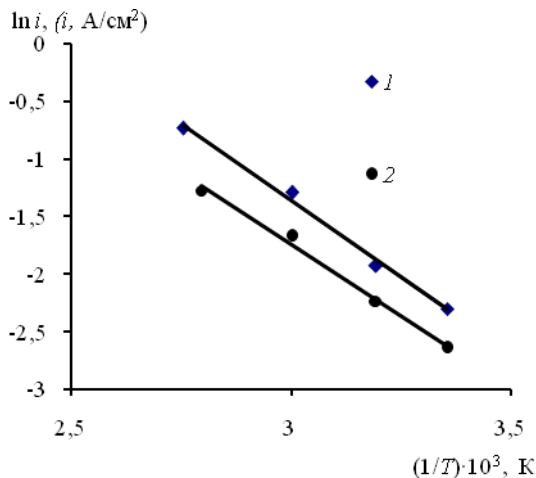


Рис. 4.34. Зависимость $\ln i$ от $1/T$ в 17 М растворе NaOH при потенциалах электрода, В:
1 – $-0,5$; 2 – $0,2$

Таким образом, в результате проведённых исследований установлено, что:

- увеличение концентрации гидроксида натрия приводит к ускорению разрушения никелевых электродов за счёт формирования на поверхности электрода рыхлой оксидной плёнки, которая не успевает полностью восстановиться в катодный полупериод тока, и осыпается;

- повышение температуры и концентрации гидроксида натрия приводит к более быстрому установлению стационарного вида поляризационной кривой;

- повышение концентрации гидроксида натрия приводит к тому, что в анодный полупериод тока на окислительные процессы затрачивается большее количество электричества, чем на процессы восстановления в катодный полупериод тока, и соответственно происходит увеличение соотношения q_a/q_k с ростом концентрации;

- энергия активации реакций $Ni \rightarrow Ni^{2+}$ и $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ составляет 20...23 кДж/моль, что подтверждает диффузионную природу протекающих на никелевом электроде твёрдофазных реакций при окислении никеля в растворе гидроксида натрия.

4.4. ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО СИНУСОИДАЛЬНОГО ТОКА НА ВОЛЬТАМПЕРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ

Влияние частоты переменного синусоидального тока на поляризацию никелевого электрода изучалось в растворах гидроксида натрия с различной концентрацией. Вольтамперные кривые, снятые в области потенциалов 20...100 Гц приведены на рис. 4.35 и 4.36.

В растворах гидроксида натрия с концентрацией 1...5 М потенциалы, достигаемые в анодный полупериод тока, практически не зависят от частоты накладываемого переменного тока (рис. 4.35). С увеличением концентрации щёлочи, при прочих равных условиях, скорость разрушения никелевых электродов существенно возрастает, а потенциал, достигаемый в анодный полупериод тока, становится зависимым от частоты накладываемого переменного синусоидального напряжения. Скорость разрушения никелевого электрода в растворах гидроксида натрия с концентрацией 10...17 М уменьшается с ростом частоты тока. В концентрированных растворах NaOH (10...17 М) при частотах более 70 Гц не достигаются потенциалы образования высших оксидов. Так, потенциал, соответствующий началу образования Ni_2O_3 при температуре 298 К в 17 М растворе NaOH составляет 0,35 В. Согласно нашим данным (рис. 4.36, а), анодный потенциал, достигаемый на никелевом электроде при частоте тока 20 Гц, составляет 1,33 В; при частоте тока 70...200 Гц анодный потенциал никелевого электрода находится в пределах 0,24...0,30 В.

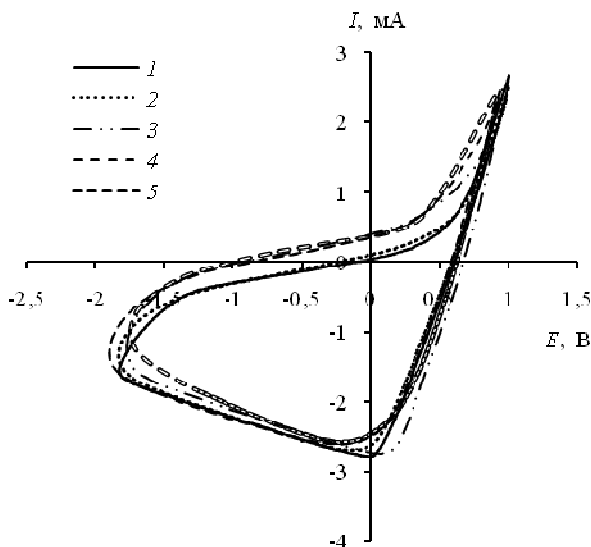


Рис. 4.35. ЦВА, снятые на никелевом электроде при 298 К в 1 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц:
 1 – 20; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 70; 5 – 100

Подобные закономерности наблюдаются и при других температурах раствора щёлочи. При 343 К в 17 М растворе NaOH потенциал, соответствующий началу образования Ni_2O_3 , согласно диаграмме Пурбэ, составляет 0,29 В. При частоте тока 20 Гц потенциал, который достигается электродом, составляет 0,55 В (рис. 4.36, б); при частоте тока 70 Гц и выше, потенциал, который достигается на электроде, равен 0,177 В. Соответственно, в зависимости от частоты переменного тока изменяется цвет и состав продуктов разрушения, что согласуется с данными элементного анализа порошков. Так, в 17 М NaOH при частоте тока 20 Гц тока получают порошки чёрного цвета, характерные для трёхвалентных соединений никеля. При частотах выше 70 Гц цвет продуктов приобретает зеленоватый оттенок, что является подтверждением образования при высоких частотах порошков меньшей степени окисления. Эти наблюдения подтверждаются химическим анализом продуктов разрушения никеля.

Полученные результаты согласуются с нашими исследованиями зависимости скорости разрушения никелевых электродов от частоты переменного тока в препаративном синтезе.

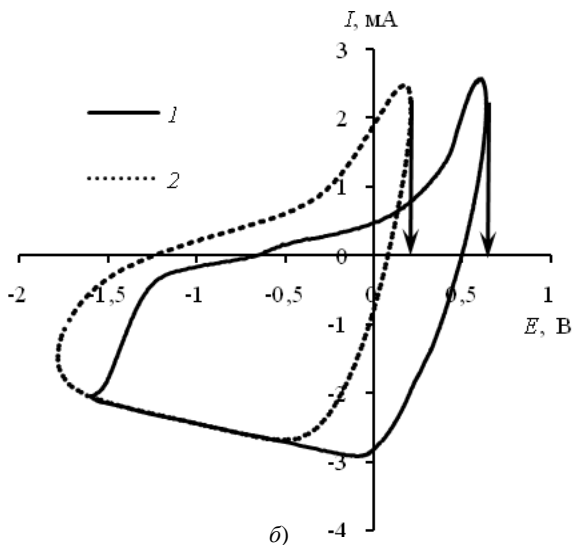
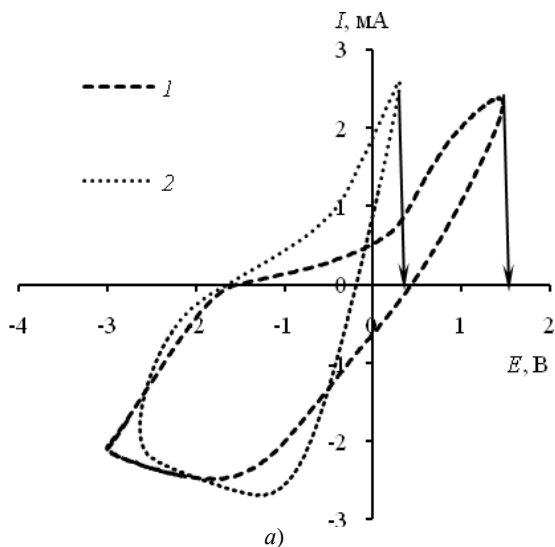


Рис. 4.36. ЦВА, снятые на никеле при 298 (а) и 343 К (б) в 17 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 200

Анализ осциллограмм $E - \tau$ (рис. 4.37) и $I - \tau$ (рис. 4.38) с учётом зависимости $I - E$ (рис. 4.36) позволяет установить время $(\tau_{E_{Ox/Red}})$ и

количество электричества ($q_{Ox/Red}$), соответствующие образованию осыпающегося слоя оксида трёхвалентного никеля за счёт анодного процесса окисления никеля и катодного процесса восстановления оксида никеля(IV) в оксид никеля(III) и время ($\tau_{E_{Red}}$) и количество электричества (q_{Red}), отвечающие последующему катодному восстановлению не осыпавшихся оксидов никеля и выделению водорода.

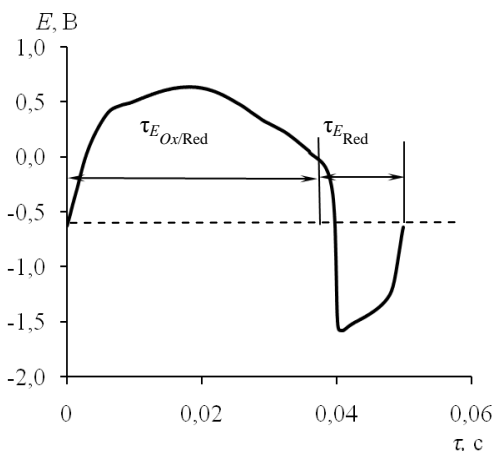


Рис. 4.37. Осциллограммы $E - \tau$, снятые в 17 М растворе NaOH при частоте тока 20 Гц

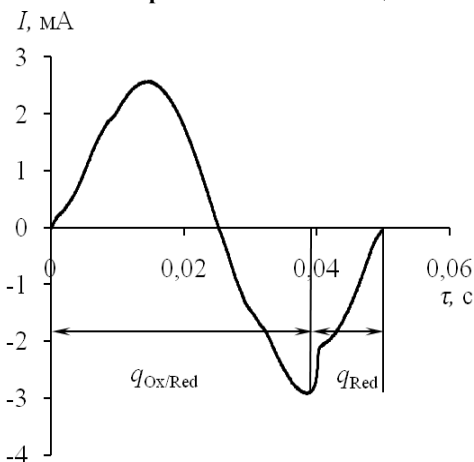


Рис. 4.38. Осциллограммы $I - \tau$, снятые в 17 М растворе гидроксида натрия при частоте тока 20 Гц

Увеличение частоты переменного тока приводит к уменьшению скорости разрушения никеля, и при частотах более 100 Гц разрушение никеля прекращается. Такая зависимость скорости разрушения никеля от частоты переменного тока может быть объяснена тем, что соотношение времени ($\tau_{E_{Ox/Red}}$) и количества электричества ($q_{Ox/Red}$), соответствующих образованию осыпающегося слоя оксида трёхвалентного никеля в анодном и катодном процессах (за счёт восстановления NiO_2 в Ni_2O_3 или в $NiOOH$), и времени ($\tau_{E_{Red}}$), количества электричества (q_{Red}), соответствующих последующим катодным процессам, уменьшается с ростом частоты налагаемого переменного тока (табл. 4.4 и 4.5). При частоте переменного тока менее 20 Гц, скорость разрушения электрода снижается. Видимо это связано с тем, что при частотах менее 20 Гц поверхность никелевого электрода успевает покрыться плотной оксидной плёнкой, которую выделяющейся в катодный полу-период водород уже не способен сорвать.

4.4. Влияние частоты синусоидального тока

на $\tau_{E_{Ox/Red}}$, $\tau_{E_{Red}}$ и $\tau_{E_{Ox/Red}} / \tau_{E_{Red}}$

f , Гц	20	30	40	50	80	100	200	400
$\tau_{E_{Ox/Red}}$	0,038	0,029	0,018	0,014	0,012	0,0067	0,003	0,0014
$\tau_{E_{Red}}$	0,012	0,011	0,007	0,006	0,005	0,0033	0,002	0,0011
$\tau_{E_{Ox/Red}} / \tau_{E_{Red}}$	3,16	2,63	2,57	2,33	2,25	2,03	1,50	1,27

4.5. Влияние частоты переменного синусоидального тока

на $q_{Ox/Red}$, q_{Red} и $q_{Ox/Red} / q_{Red}$

f , Гц	10	20	30	40	50	80	100	200	400
$q_{Ox/Red} \cdot 10^6$, Кл	71,2	51,6	37,3	24,9	15,6	12,1	4,12	2,17	1,45
$q_{Red} \cdot 10^6$, Кл	21,8	16,3	14,2	9,8	6,7	5,5	2,02	1,47	1,14
$q_{Ox/Red} / q_{Red}$	3,26	3,17	2,61	2,54	2,32	2,21	2,04	1,47	1,27

Как следует из данных табл. 4.5, с ростом частоты тока происходит увеличение доли тока, идущего на восстановление неосыпавшихся оксидов никеля.

Таким образом, в результате проведённых исследований установлено, что с увеличением частоты тока меняется химический состав образующихся оксидов. Так, при частотах более 70 Гц, цвет оксидов приобретает зеленоватые оттенки, что говорит об образовании в данных условиях двухвалентных соединений никеля. При частотах более 70 Гц потенциал никелевого электрода не достигает значения, при котором возможно образование трёхвалентных соединений никеля. С ростом частоты переменного синусоидального тока соотношение времени ($\tau_{E_{Ox/Red}}$) и количества электричества ($q_{Ox/Red}$), соответствующих образованию осыпающегося слоя оксида трёхвалентного никеля в анодном и катодном процессах (за счёт восстановления NiO_2 в Ni_2O_3 или в $Ni(OOH)$), и времени ($\tau_{E_{Red}}$) и количества электричества (q_{Red}), соответствующих последующим катодным процессам, уменьшается.

4.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Повышение температуры раствора гидроксида натрия приводит к уменьшению максимально достигаемых потенциалов в анодные полупериоды (рис. 4.39). Токи, идущие на образование оксидов, в анодный полупериод увеличиваются с ростом температуры раствора щёлочи. Потенциал, максимально достигаемый в катодный полупериод тока, с увеличением температуры стремится в положительную сторону. Увеличение температуры электролита приводит к уменьшению разницы между максимальными значениями катодного и анодного потенциала. И, как следствие, происходит сужение области потенциалов, при которых происходит циклирование электрода. Повышение температуры раствора щёлочи до 343 К приводит к заметному увеличению скорости осыпания порошка оксида никеля.

Снижение скорости разрушения никелевых электродов в области температур 353...363 К обусловлено изменением свойств оксидной плёнки, на что указывает изменение цвета продуктов электролиза. Возможно, с увеличением температуры, оксидная плёнка становится более плотной с хорошей адгезией к металлу. Зависимость скорости разрушения никеля от температуры и концентрации раствора, в первую очередь, связано с их влиянием на механические и физические свойства плёнок (например, прочность, электрическую проводимость).

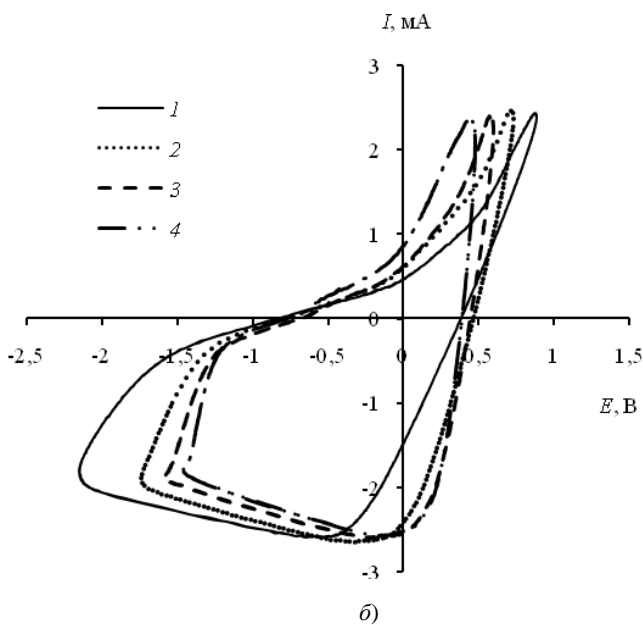
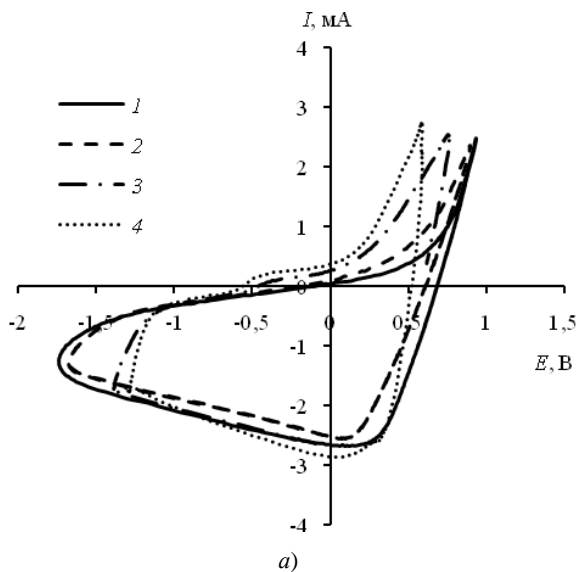


Рис. 4.39. ЦВА, снятые на никелевом электроде в 1 и 17 М растворах NaOH (а и б соответственно) при различных температурах, К: 1 – 298; 2 – 313; 3 – 343; 4 – 363

Из опытных наблюдений следует, что разрушение никеля наступает не сразу после включения переменного электрического тока, а спустя некоторое время, когда на электроде образуется достаточно толстый слой оксидов никеля – при этом наступает стационарное состояние. Попеременное окисление и восстановление оксидов способствует тому, что они теряют контакт с металлом и осыпаются.

С изменением степени окисления изменяется объём оксидов, меняется степень их гидратации, набухание и другие физические факторы. Описанная нами схема диспергирования оксидов никеля при циклическом электролизе на переменном токе представлена на рис. 4.40.

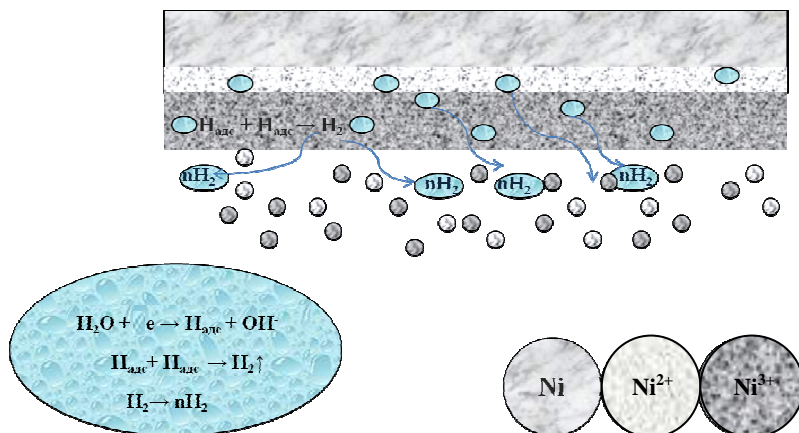


Рис. 4.40. Схема диспергирования оксидов никеля при электролизе на переменном токе

Известно [57], что при циклировании тока в аккумуляторе происходит осыпание активной массы по тем же причинам.

4.6. ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО СИНУСОИДАЛЬНОГО ТОКА НА ВОЛЬТАМПЕРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Влияние частоты переменного синусоидального тока на поляризацию железного электрода изучалось в растворах гидроксида натрия с различной концентрацией и температурой.

Вольтамперные кривые, снятые в области потенциалов 20...200 Гц приведены на рис. 4.41 и 4.52.

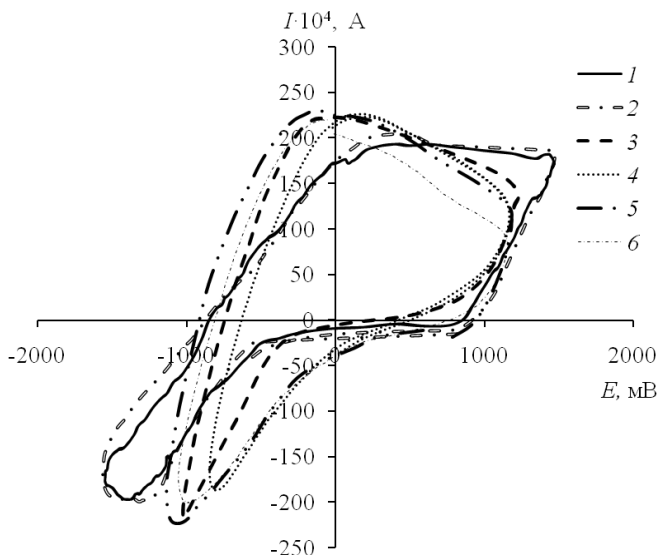


Рис. 4.41. ЦВА, снятые на железном электроде при 298 К в 1 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц:
 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

В растворах гидроксида натрия с концентрацией 1...5 М при постоянном значении температуры потенциалы, достигаемые в анодный полупериод тока, слабо (смещение около 200 мВ) зависят от концентрации раствора щёлочи и частоты (смещение 300...400 мВ) накладываемого переменного тока (рис. 4.41 – 4.45). С увеличением концентрации щёлочи свыше 5 М, при прочих равных условиях, скорость разрушения железных электродов заметно возрастает, а потенциал, достигаемый в анодный полупериод тока, становится зависимым от частоты накладываемого переменного синусоидального напряжения. Скорость разрушения железного электрода в растворах гидроксида натрия с концентрацией 10...17 М уменьшается с ростом частоты тока.

В концентрированных растворах NaOH (10...17 М) при частотах более 70 Гц не достигаются потенциалы образования высших оксидов. Так, потенциал, соответствующий началу образования Fe_2O_3 при температуре 298 К в 17 М растворе NaOH составляет 0,37 В. Согласно нашим данным (рис. 4.49), анодный потенциал, достигаемый на железном электроде при частоте тока 20 Гц, составляет 2,2 В; при частоте тока 100 Гц анодный потенциал железного электрода находится в пределах 0,20...0,30 В.

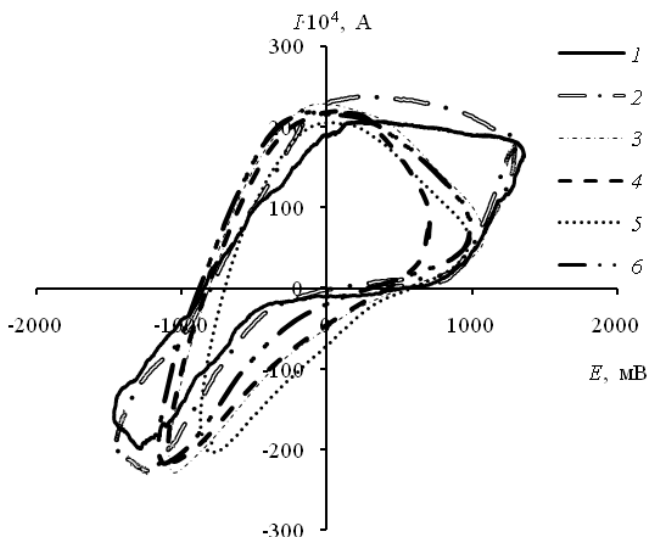


Рис. 4.42. ЦВА, снятые на железном электроде при 313 К в 1 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

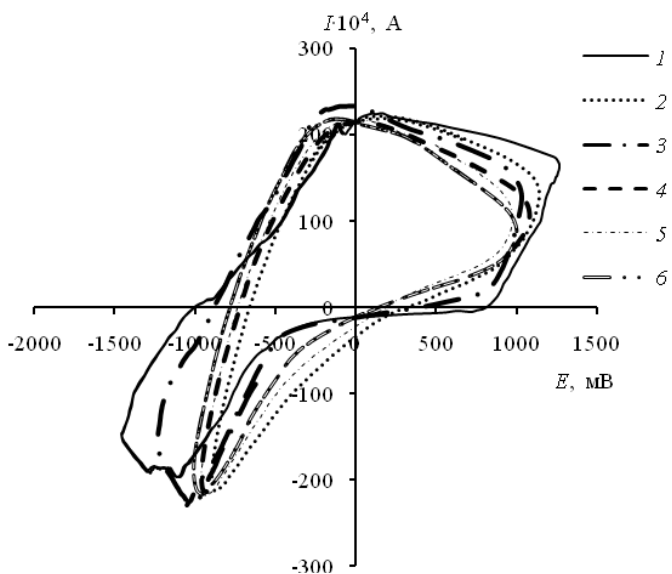


Рис. 4.43. ЦВА, снятые на железном электроде при 333 К в 1 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

Подобные закономерности наблюдаются и при других температурах раствора щёлочи. При температуре 343 К в 17 М растворе NaOH (рис. 4.51) максимальные потенциалы, достигаемые на железе, составляют: 0,79 В (частота 20 Гц); 0,72 В (частота 30 Гц); 0,69 В (частота 50 Гц); 0,60 В (частота 70 Гц); 0,15 В (частота 100...200 Гц).

Поэтому состав продуктов разрушения сильно зависит от частоты используемого переменного тока. Максимальное значение анодного тока достигается при использовании частоты 20 Гц. Полученные данные хорошо согласуются с нашими исследованиями зависимости скорости разрушения железных электродов от частоты переменного тока в препаративном синтезе.

Увеличение частоты переменного тока приводит к уменьшению скорости разрушения железа, и при частотах более 100 Гц разрушение электрода прекращается. Такая зависимость скорости разрушения никеля от частоты переменного тока может быть объяснена тем, что соотношение времени ($\tau_{E_{Ox/Red}}$) и количества электричества ($q_{Ox/Red}$), соответствующих образованию осыпающегося слоя оксида трёхвалентного железа в анодном и катодном процессах, времени ($\tau_{E_{Red}}$) и количества электричества (q_{Red}), соответствующих последующим катодным процессам, уменьшается с ростом частоты налагаемого переменного тока. При частоте переменного тока менее 20 Гц, скорость разрушения электрода снижается. Видимо это связано с тем, что электрод не успевает покрыться плотной оксидной плёнкой, которую выделяющейся в катодный полупериод водород уже не способен сорвать.

С ростом частоты тока происходит увеличение доли тока, идущего на восстановление неосыпавшихся оксидов железа и меняется химический состав образующихся оксидов. Так, при частотах более 70 Гц в данных условиях образуются двухвалентные соединения железа. При этих частотах потенциал железного электрода не достигает значения, при котором возможно образование трёхвалентных соединений железа.

Повышение температуры раствора гидроксида натрия приводит к уменьшению максимально достигаемых потенциалов в анодные полупериоды (рис. 4.49 – 4.52). Токи, идущие на образование оксидов, в анодный полупериод увеличиваются с ростом температуры раствора щёлочи. Потенциал, максимально достигаемый в катодный полупериод тока, с увеличением температуры и частоты тока стремится в положительную сторону. Увеличение температуры электролита и частоты тока приводят к уменьшению разницы между крайними значениями катодного и анодного потенциалов. Повышение температуры раствора щёлочи до 343 К приводит к заметному увеличению скорости осыпания порошка оксида никеля.

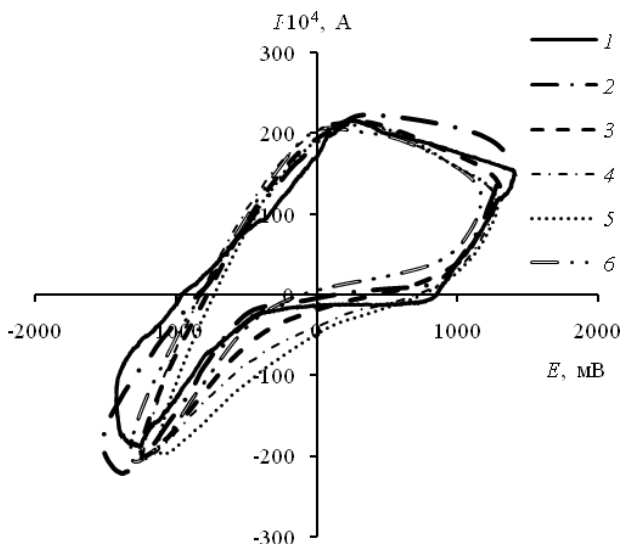


Рис. 4.44. ЦВА, снятые на железном электроде при 353 К в 1 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

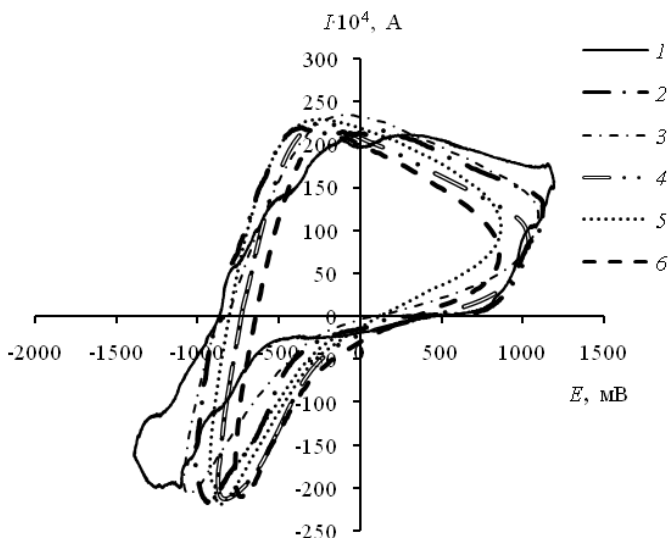


Рис. 4.45. ЦВА, снятые на железном электроде при 298 К в 5 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

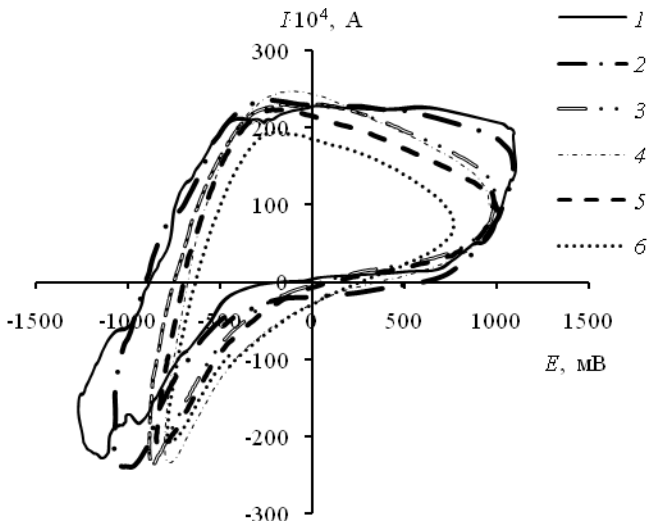


Рис. 4.46. ЦВА, снятые на железном электроде при 313 К в 5 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

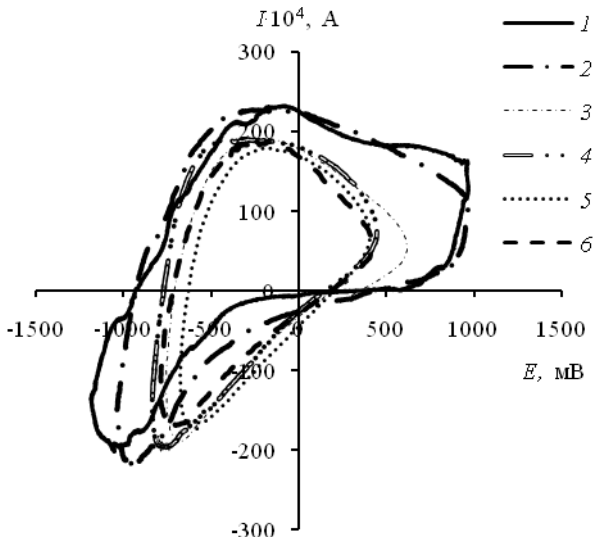


Рис. 4.47. ЦВА, снятые на железном электроде при 353 К в 5 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

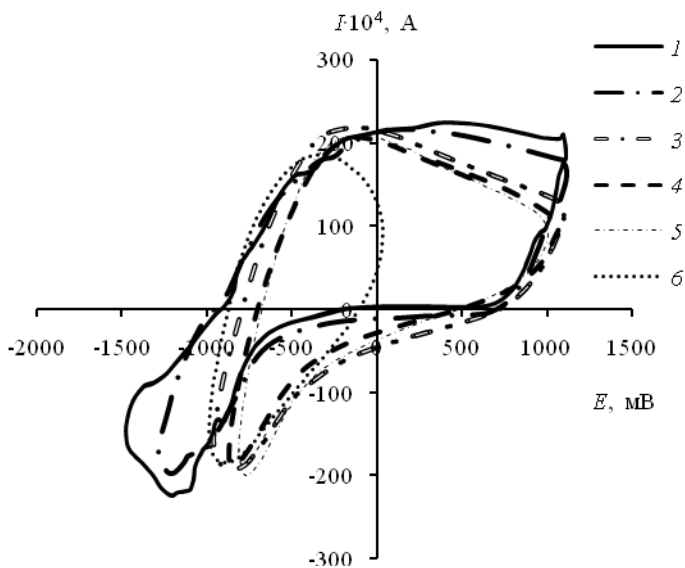


Рис. 4.48. ЦВА, снятые на железном электроде при 298 К в 10 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

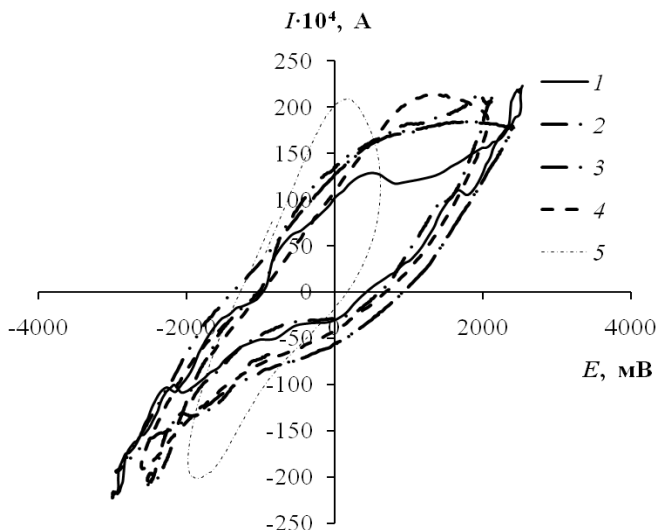


Рис. 4.49. ЦВА, снятые на железном электроде при 298 К в 17 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 200

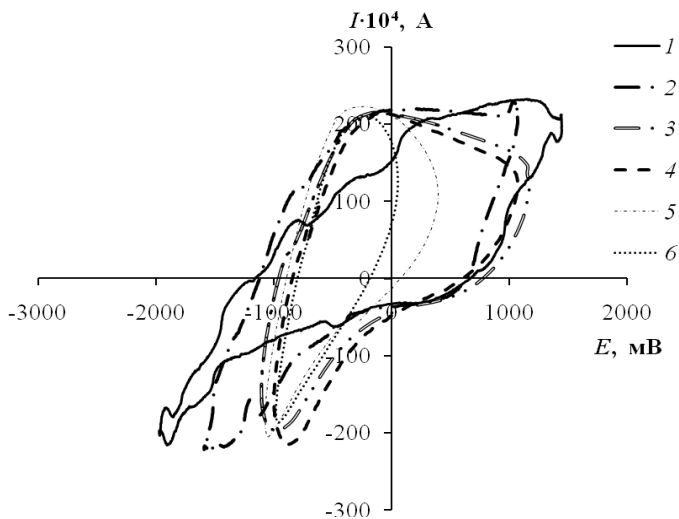


Рис. 4.50. ЦВА, снятые на железном электроде при 313 К в 17 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

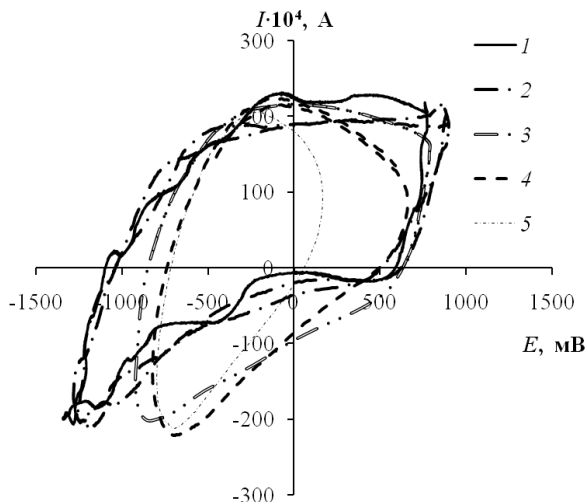


Рис. 4.51. ЦВА, снятые на железном электроде при 343 К в 17 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 200

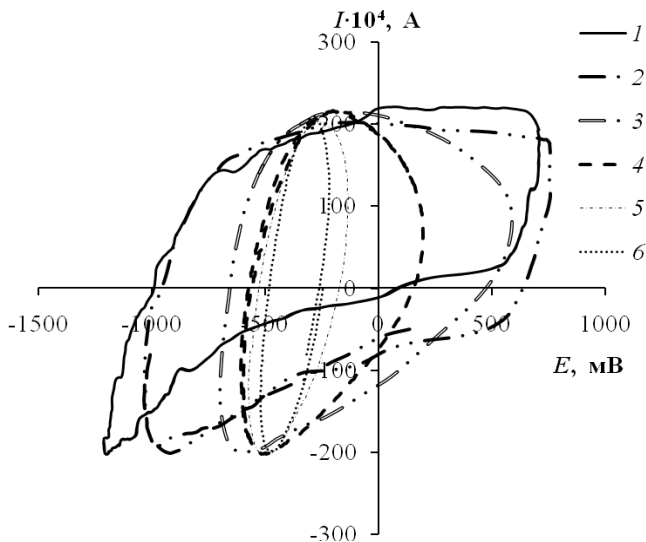


Рис. 4.52. ЦВА, снятые на железном электроде при 353 К в 17 М растворе NaOH при различных частотах переменного тока, Гц: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 50; 4 – 70; 5 – 100; 6 – 200

Из опытных наблюдений следует, что разрушение железа наступает спустя некоторое время после включения поляризующего тока, когда на электроде образуется достаточно толстый слой оксидов железа; при этом наступает стационарное состояние процесса. Попеременное окисление и восстановление оксидов способствует тому, что они теряют контакт с металлом и осыпаются. С изменением степени окисления железа изменяется объём образующихся оксидов, меняется степень их гидратации, набухание и другие физические свойства. Описанная модель диспергирования оксидов железа при циклическом электролизе на переменном токе аналогична таковой для никелевого электрода (рис. 4.40).

5. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ДЛЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

5.1. РЕКОМЕНДАЦИИ К РАСЧЕТУ ОСНОВНЫХ РАЗМЕРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА

Для проведения процесса синтеза нанодисперсного порошка оксида металла или смеси оксидов разных металлов пригоден термостатированный электролизёр с параллельным включением стержневых или пластинчатых электродов (рис. 5.1). Конструкция электролизёра должна предусматривать лёгкую установку электродов как из одного и того же металла для приготовления индивидуальных порошков оксидов металла, так и из разных металлов для получения смеси нанодисперсных порошков заданного состава, а также смену отработанных электродов.

Электролизёр устанавливается в ультразвуковой ванне с необходимой мощностью ультразвука (например, 100 Вт, частота 35 кГц) и снабжённой устройством для термостатирования.

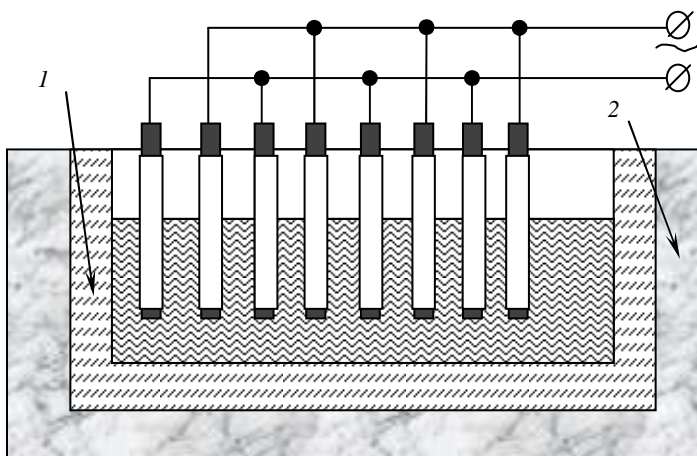


Рис. 5.1. Схема установки для получения порошков оксидов металлов в ультразвуковом поле:
1 – электролизёр; 2 – ультразвуковая ванна

Рабочая поверхность электродов рассчитывается по уравнению

$$S_{об} = S_r (n - 1),$$

где S_r – рабочая поверхность одного электрода, см²; $S_{об}$ – общая рабочая площадь всех электродов, см²; n – число электродов.

Токовая нагрузка $I_{об}$ рассчитывается по уравнению

$$I_{об} = i S_{об} / 2,$$

где i – плотность тока, А/см²; $S_{об}$ – общая рабочая площадь всех электродов, см².

Межэлектродное расстояние (a) рассчитывается с учётом падения напряжения на растворе электролита:

$$a = LU_{эл} \chi i^{-1} - h,$$

где a – межэлектродное расстояние, м; L – коэффициент омического падения напряжения, возникающего из-за газонаполнения; $U_{эл}$ – падение напряжения в электролите, В; χ – удельная электропроводность электролита, Ом⁻¹м⁻¹; h – значение высоты электрода, м.

Согласно эмпирическому уравнению В.П. Машовца, справедливому для любых газонаполнителей, коэффициент повышения сопротивления равен

$$L = 1 / (1 - 1,78\Gamma + \Gamma^2),$$

где Γ – газонаполнение, доли единицы.

Как известно, газонаполнение линейно растёт с увеличением плотности тока и служит препятствием для её повышения. Газонаполнение обратно пропорционально межэлектродному расстоянию, однако увеличивать его технологически нецелесообразно, так это повышает падение напряжения на растворе электролита. Повышение высоты электродов увеличивает газонаполнение раствора электролита в межэлектродном пространстве, что также необходимо учитывать при конструировании электролизёра из-за необходимости отвода «джоулева» тепла.

Скорость разрушения электродов K рассчитывается по уравнению

$$K = \Delta m / (S \tau).$$

где Δm – убыль массы электродов; S – рабочая площадь поверхности электродов; τ – время электросинтеза.

Опускание всей конструкции электродной рамы производится подъёмным механизмом по мере расхода электродов со скоростью Z :

$$Z = K / (\rho S_r \tau),$$

где Z – скорость опускания электродов, см/ч; m – убыль массы электрода, мг; τ – время работы, ч; ρ – плотность никеля, мг/см³.

Габаритные размеры электролизёра рассчитываются следующим образом.

Длина электролизёра определяется по формуле

$$A = 2a_1 + 2a_2 + 2a_3 + (n - 1) a_4,$$

где A – общая длина электролизёра, м; a_1 – толщина стенок электролизёра, м; a_2 – толщина теплоизоляции, м; a_3 – расстояние от плоскости электрода до боковой стенки, м; a_4 – расстояние между центрами электродов, м.

Ширина электролизёра вычисляется по формуле

$$B = 2b_1 + 2b_2 + 2b_3 + 2b_4,$$

где B – общая ширина электролизёра, м; b_1 – толщина стенок электролизёра, м; b_2 – толщина теплоизоляции, м; b_3 – расстояние от плоскости электрода до боковой стенки, м; b_4 – расстояние между центрами электродов, м.

Размеры ультразвуковой ванны подбираются исходя из габаритов электролизёра.

В таблице 5.1 приведён пример расчёта электролизёра на заданную токовую нагрузку.

5.1. Пример расчёта электролизёра

Параметр	Значение
Число электродов	6
Площадь каждого электрода, см ²	90
Длина электролизёра, мм	180
Ширина электролизёра, мм	100
Высота электролизёра	160
Габариты ультразвуковой ванны, мм	230×125×200
Напряжение на ванне, В	2,6
Токовая нагрузка, А	562
Объём раствора электролита, дм ³	2,8
Производительность за 1 час, кг	0,117

Основными составляющими расхода электрической энергии, потребляемой установкой в стационарном режиме работы, являются затраты на электрохимические реакции и электрическое сопротивление раствора электролита

$$E_{\text{об}} = E_{\text{эх}} + E_{\text{дж}},$$

где $E_{\text{эх}}$ – энергия, расходуемая на электрохимические реакции; $E_{\text{дж}}$ – энергия, выделяющаяся в виде «джоулева тепла».

Энергия, затрачиваемая на электрохимические реакции, непосредственно связана с выходом по току выражением

$$E_{\text{эх}} = \eta E_{\text{об}}.$$

Выделяющееся «джоулево» тепло, расходуется на нагрев раствора электролита, потери тепла с отходящим водородом и в окружающую среду через стенки электролизёра.

Затраты электроэнергии на нагрев электролита составляют

$$E_{\text{эл}} = m_{\text{эл}} c_{\text{р, эл}} (T_{\text{эф}} - T_{\text{н, эл}}),$$

где $m_{\text{эл}}$ – масса электролита в электролизёре, кг; $c_{\text{р, эл}}$ – удельная теплоёмкость электролита, Дж/(кг·К); $T_{\text{эф}}$ – задаваемая температура процесса, К; $T_{\text{н, эл}}$ – начальная температура раствора электролита, К.

Расход энергии на потери тепла с отходящим из электролизёра водородом рассчитывается по формуле

$$E_{\text{H}_2} = G_{\text{H}_2} c_{\text{р, H}_2} T_{\text{эф}},$$

где G_{H_2} – расход водорода, кг/ч; $c_{\text{р, H}_2}$ – удельная теплоёмкость водорода, Дж/(кг·К).

С учётом теплоизоляции аппарата потери энергии в окружающую среду в виде тепла составляют обычно пять процентов:

$$E_{\text{пот}} = 0,05 E_{\text{об}}.$$

Для поддержания эффективной температуры процесса, проводимого при высоких плотностях тока, необходимо отводить «джоулево» тепло с помощью водяной охлаждающей рубашки и змеевиков. Рассчитать энергию, отводимую в виде тепла можно по уравнению

$$E_{\text{отв}} = E_{\text{дж}} - E_{\text{эл}} - E_{\text{H}_2} - E_{\text{пот}}.$$

Это количество теплоты отводится с помощью охлаждающей воды.

Расход хладагента рассчитывают по уравнению

$$G_{\text{хл}} = [0,95E_{\text{об}}(1 - \eta) - E_{\text{эл}} - E_{\text{H}_2}] / [c_{\text{р, H}_2\text{O}}(T_{\text{н}} - T_{\text{к}})],$$

где $G_{\text{хл}}$ – расход, охлаждающей воды, кг/ч; $c_{\text{р, H}_2\text{O}}$ – удельная теплоёмкость воды, Дж/(кг·К); $T_{\text{н}}$ и $T_{\text{к}}$ – начальная и конечная температура хладагента, К.

5.2. ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ ЛАБОРАТОРНОГО РЕГЛАМЕНТА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Для составления перечня основных операций лабораторного регламента получения целевого продукта были использованы установленные нами эффективные условия электрохимического синтеза нанодисперсного порошка оксида металлов заданного состава и размера частиц с учётом необходимых литературных сведений [128 – 145]:

- 17 М раствор гидроксида натрия;
- частота переменного синусоидального тока 20 Гц;
- температура раствора 343 К;
- частота ультразвукового излучения 35...100 кГц;
- плотность тока 2,5 А/см²;
- затраты электроэнергии 12,7 кВт·ч/кг.

Получение оксидов металлов электрохимическим методом на переменном токе состоит из следующих основных операций: приготовление раствора гидроксида натрия; подготовка электродов; получение нанодисперсного порошка оксида металла или смесей оксидов металлов электролизом на переменном синусоидальном токе; отмывка полученного геля оксида металла от раствора щелочи; сушка целевого продукта; электродиализ раствора ацетата натрия.

Операция 1 – Приготовление раствора гидроксида натрия.

17 М раствор гидроксида натрия готовят на бидистиллированной воде из NaOH марки «х.ч.».

Операция 2 – Подготовка электродов.

Поверхность электродов очищается от загрязнений, полируется с помощью наждачной бумаги.

Операция 3 – Заполнение электролизёра раствором NaOH.

Операция 4 – Погружение электродов.

Операция 5 – Подача воды (343 К) в рубашку электролизёра.

Операция 6 – Включение ультразвуковой ванны (частота 35 кГц).

Операция 7 – Подача напряжения переменного тока на электроды (20 Гц, плотность тока 2,5 А/см²).

Операция 8 – Переключение подачи воды с горячей на холодную.

Операция 9 – Выключение поляризующего тока после завершения заданного времени синтеза.

Операция 10 – Отстаивание.

Операция 11 – Отделение порошка оксида никеля методом декантации.

Операция 12 – Нейтрализация гидроксида натрия, захваченного порошком оксида никеля.

Осадок с порошком оксида никеля и оставшимся раствором щёлочи нейтрализуется 80%-ной уксусной кислотой.

Расход уксусной кислоты, необходимый для нейтрализации щелочи на первом этапе промывки, рассчитывается по формуле

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (V_{\text{р-ра}} \rho_{\text{р-ра}} w_{\text{NaOH}} M_{\text{CH}_3\text{COOH}} / M_{\text{NaOH}}) \cdot 10^4 / w_{\text{CH}_3\text{COOH}},$$

где $m_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – масса кислоты, необходимая для нейтрализации, см³; $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора гидроксида натрия, см³; $\rho_{\text{р-ра}}$ – плотность раствора гидроксида натрия, г/см³; $w_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ – массовая доля уксусной кислоты, %.

Операция 13 – Фильтрация.

Операция 14 – Отмывка полученного геля оксида никеля от раствора ацетата натрия.

Образовавшийся в результате реакции ацетат натрия отфильтровывается значительно легче, чем чистая щёлочь. Затраты времени на отмывку снижаются на 60%. При этом на отмывку 1 дм³ геля расходуется до 40 дм³ воды. В результате уменьшается количество промывных вод на 50%.

Полученный в результате нейтрализации ацетат натрия собирается и направляется на электродиализ для возвращения в рецикл.

Операция 15 – Сушка полученного оксида никеля.

Полученный ультрамикродисперсный порошок оксида никеля высушивается до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 373 К.

5.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА МЕТАЛЛА

На базе данных препаративного синтеза и электрохимических исследований была разработана технологическая схема производства нанодисперсного порошка оксида металла (рис. 5.2).

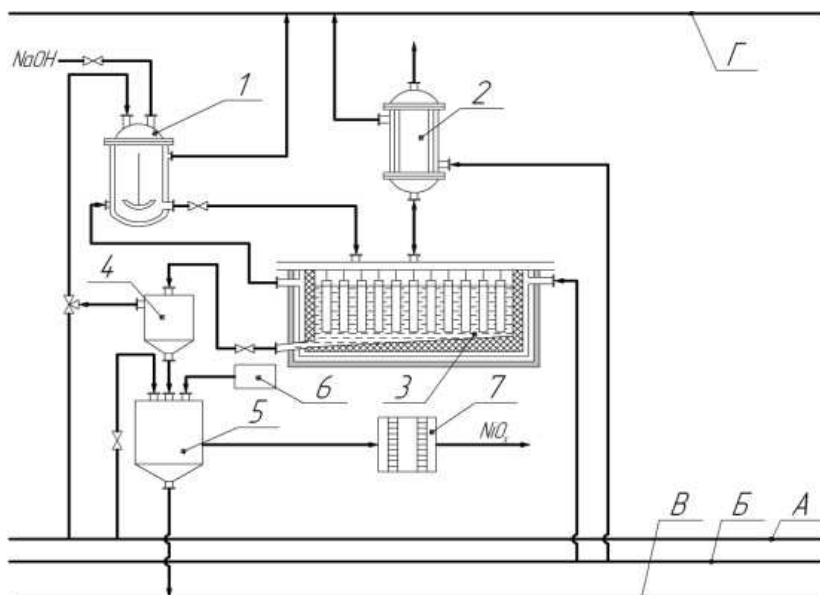


Рис. 5.2. Технологическая схема синтеза нанодисперсного порошка оксида металла электролизом на переменном синусоидальном токе:

- 1 – реактор для приготовления раствора щёлочи; 2 – конденсатор;
 3 – электролизёр; 4 – отстойник; 5 – фильтр; 6 – дозатор уксусной кислоты;
 7 – сушилка; А – вода дистиллированная; Б – хладагент;
 В – раствор ацетата натрия; Г – линия отвода хладагента

В 1 аппарат подаётся рассчитанное количество NaOH и дистиллированной воды для приготовления 17 М раствора гидроксида натрия. Выделяющаяся при растворении теплота (с целью поддержания заданной температуры раствора) отводится хладагентом, поступающим из теплообменника электролизёра. Раствор щёлочи с температурой 343 К подаётся в электролизёр 3. Электрическая схема питания электролизёра в зависимости от желаемых характеристик получаемого продукта может быть осуществлена на симметричном токе различной частоты, а также с применением ультразвукового облучения. Задаётся поляризующий ток, исходя из плотности тока $2,5 \text{ А/см}^2$. Выделяющееся в ходе электролиза «джоулево» тепло с помощью хладагента направляется в теплообменник реактора 1 для поддержания необходимой температуры раствора щёлочи, так как после завершения процесса растворения гидроксида натрия в воде прекращается выделение теплоты в аппарате 1. Получившийся гель направляется в отстойник 4. Здесь происходит разделение смеси на осветлённый раствор гидроксида натрия и гель, содержащий порошок оксида металла. Осветлённый рас-

твор гидроксида натрия подаётся в аппарат 1 для приготовления раствора щёлочи. Раствор гидроксида натрия, который входит в состав геля, нейтрализуется уксусной кислотой 6 в аппарате 5. Получившийся раствор отмывается водой и фильтруется на вакуумном фильтре. Промывные воды с ацетатом натрия собирают в отдельную ёмкость и отправляют на электродиализ для повторного использования. Отмытый порошок оксида металла поступает в сушильный шкаф 7, сушится при температуре 373 К и отправляется на фасовку.

5.4. ТЕХНОЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА МЕТАЛЛА НА ПЕРЕМЕННОМ СИНУСОИДАЛЬНОМ ТОКЕ

Технико-экономическое обоснование синтеза порошков оксидов металлов проведено на примере процесса получения нанодисперсного порошка оксида никеля. Существующие способы получения нанодисперсного порошка оксида никеля – золь-гель метод и метод «мокрого» сжигания [122 – 127] отличаются применением различных токсичных химических реагентов, а также большим количеством выбросов в атмосферу поллютантов. Также недостатками этих способов синтеза нанодисперсного порошка оксида никеля является периодичность процесса и малая производительность; высокое энергопотребление; сложность корректировки и регулировки процесса горения; неравномерный подвод тепла и, как следствие, потери катализатора в результате неравномерного вспенивания. Электрохимический способ получения порошка оксида никеля экологически чист, так как в процессе не применяются какие-либо опасные и токсичные вещества и возможна организация производства с замкнутым циклом использования реагентов и воды. Дополнительным преимуществом является меньшее число стадий производства.

5.4.1. Расчёт себестоимости производства 1 кг нанодисперсного порошка оксида никеля электролизом на переменном токе в ценах 2010 г.

Затраты на получение 1 кг катализатора (производительность установки 200 кг/год)

Наименование сырья	Норма расхода, кг	Цена за единицу	Стоимость, р.
Гидроксид натрия*	2	80	160

Наименование сырья	Норма расхода, кг	Цена за единицу	Стоимость, р.
Никель	0,59	700	413
Уксусная кислота*	0,1	65	6,5
Итого			579,5

* Гидроксид натрия и уксусная кислота используются в рецикле.

5.4.2. Затраты на оплату труда рабочим*.

Норма обслуживания установки – 1 аппаратчик (8000 р./месяц).
Месячный фонд заработной платы

$$\Phi_3 = 8000 \cdot 1 = 8000 \text{ р.}$$

Норма обслуживания установки – 1 аппаратчик (8000 р./месяц).
Месячный фонд заработной платы

$$\Phi_3 = 8000 \cdot 1 = 8000 \text{ р.}$$

5.4.3. Затраты труда на 1 кг катализатора.

$S_{эл}=450 \text{ см}^2$, за 1 час – получается 117,5 г оксида, за 8 часов – 0,936 кг.

Затраты на оплату труда на 1 кг катализатора (22 рабочих дня в месяц, 0,936 кг в смену), р.:

$$З_{от} = 8000/22 \cdot 936 \cdot 10^{-3} = 345.$$

5.4.4. Дополнительная зарплата рабочих (14% от основной), р.

$$З_{доп} = 345 \cdot \frac{14}{100} = 48,3.$$

5.4.5. Начисления на заработную плату (26,2% от фонда зарплаты), р.:

$$З_{начс} = (345 + 48,3) \cdot \frac{26,2}{100} = 110,96.$$

5.4.6. Общепроизводственные расходы (400% от основной зарплаты), р.:

$$З_{о.п} = 345 \cdot \frac{250}{100} = 1500.$$

* По данным ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов.

5.4.7. Затраты на электроэнергию при проведении синтеза нанодисперсного порошка оксида никеля.

Исходные данные:

- рабочая площадь поверхности электродов: $S = 450 \text{ см}^2$;
- общий электрический ток: $I = 562,5 \text{ А}$;
- напряжение на клеммах электролизёра: $U = 2,6 \text{ В}$.

Удельный расход электроэнергии рассчитывается по уравнению

$$W = Pt/m_{\text{пр}},$$

где W – удельный расход электроэнергии (кВт·ч/кг); P – мощность, потребляемой электрической энергии (Вт); $m_{\text{пр}}$ – масса порошка (кг), получившегося за время t (ч); $P = IU$; I – действующее значение тока, А; U – действующее значение напряжения, В.

В рекомендуемом режиме электролиза количество потребляемой электроэнергии равно

$$W = 12,7 \text{ кВт·ч/кг.}$$

Затраты электроэнергии на нагрев электролита

Мощность предварительного нагревателя электролита $W_{\text{н}}$, кВт	2
Время нагревания электролита до рабочей температуры T_0 , ч	0,5
Расход электроэнергии на производство 1 кг катализатора, кВт·ч	1

Затраты электроэнергии на питание ультразвуковой ванны

Мощность ультразвуковой ванны $W_{\text{у}}$, кВт	0,3
Время работы ультразвуковой ванны, ч	16
Расход электроэнергии на производство 1 кг катализатора, кВт·ч	4,8

Затраты электроэнергии на отмывку 1 кг катализатора

Мощность вакуумного насоса $W_{\text{в.н}}$, кВт	4
Время отмывки 1 кг катализатора, ч	1
Расход электроэнергии на производство 1 кг катализатора, кВт·ч	4

Общие затраты электроэнергии на производство 1 кг катализатора

$$W = W_{\text{с}} + W_{\text{н}} + W_{\text{у}} + W_{\text{в.н}} = 12,7 + 1 + 4,8 + 6 = 24,5 \text{ кВт·ч/кг.}$$

Статьи затрат	Сумма, р.
Материалы	579
Затраты на электроэнергию	64
Основная зарплата	345
Дополнительная зарплата	48,3
Начисления на зарплату	110
Общепроизводственные расходы	1500
Итого	2647

5.4.8. *Экономический эффект от внедрения способа синтеза нанодисперсного порошка оксида никеля на переменном токе*

$$\dot{\Delta} = (C_1 - C) P = (4566 - 2647) \cdot 100 = 195\,200 \text{ р./год,}$$

где $C_1 = 4599 \text{ р./кг}$ – полная себестоимость существующей технологии получения катализатора методом «мокрого» сжигания [139].

Экономическая эффективность разработанного процесса обеспечивается уменьшением себестоимости продукта на 30%, что составляет 195,2 тыс. р. в год (в ценах 2010 г.) по сравнению с существующим традиционным способом получения катализатора методом «мокрого» сжигания и значительным снижением затрат на утилизацию отходов производства.

Таким образом, на примере разработки процесса электрохимического синтеза нанодисперсного порошка оксида никеля показаны преимущества и экономическая эффективность осуществления данного процесса на переменном синусоидальном токе.

5.5. РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ ОКСИДА НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА НА ПЕРЕМЕННОМ СИНУСОИДАЛЬНОМ ТОКЕ

Полученные нами результаты могут быть использованы при осуществлении синтеза смесей оксидов никеля и железа. Состав смеси в расчёте на чистые металлы можно определить на основе данных приведённых в табл. 5.5, зависимостей, показанных на рис. 5.3 – 5.5, а также соответствующих аппроксимационным уравнениям.

5.5. Содержание никеля и железа в смеси нанодисперсных порошков (343 К, $S_{Ni} = 4 \text{ см}^2$, $i = 2,5 \text{ А/см}^2$)

S_{Ni}/S_{Fe}	K_{Ni} , мг/(см ² ч)	K_{Fe} , мг/(см ² ч)	$\sum K_i$, мг/(см ² 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

Зависимости скорости разрушения никелевых и железных электродов при одновременной их установке в электролизёр показаны на рис. 5.3 – 5.5.

Обращает на себя внимание практически не зависящая от соотношения площадей поверхности электродов скорость разрушения никеля (кривая 1, рис. 5.3). Аппроксимационное уравнение для этого случая имеет вид

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

Скорость разрушения железного электрода линейно зависит от соотношения площадей никеля и железа ($R^2 = 0,9979$):

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

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

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

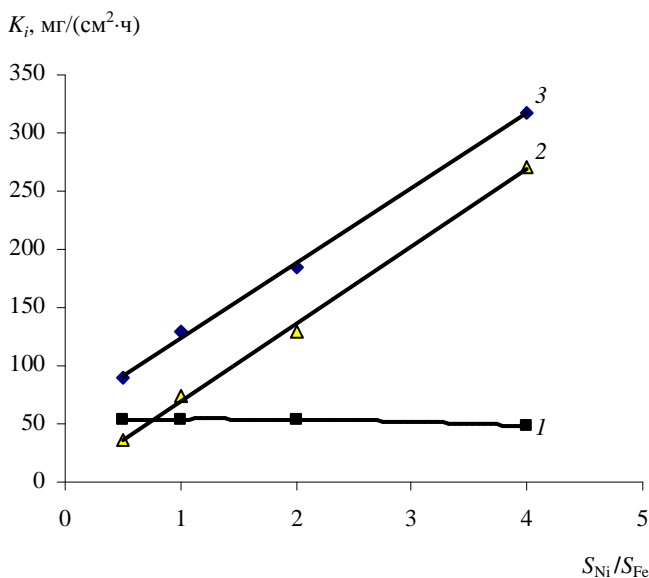


Рис. 5.3. Зависимости скорости разрушения никеля и железа от соотношения площадей поверхности электродов:

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

На рисунке 5.4 показаны зависимости процентного содержания железа и никеля (ω) в смесевом катализаторе от соотношения площадей поверхности рассматриваемых металлических электродов.

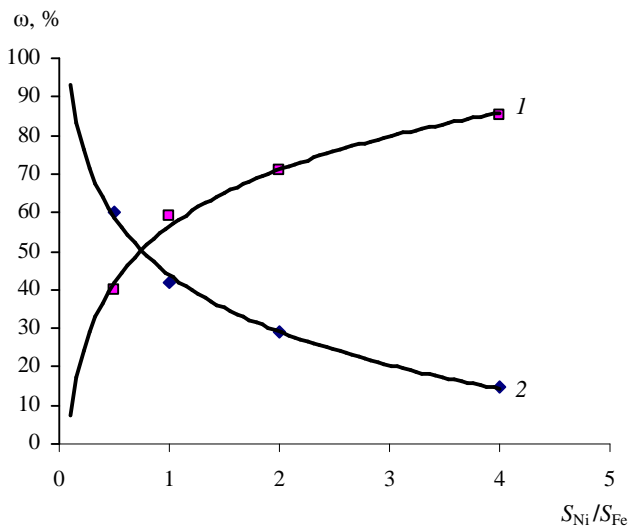


Рис. 5.4. Зависимости содержания железа (1) и никеля (2) от соотношения площадей поверхности электродов

Полученные зависимости описываются уравнениями

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

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

Полулогарфмические анаморфозы этих кривых линейны (рис. 5.5).

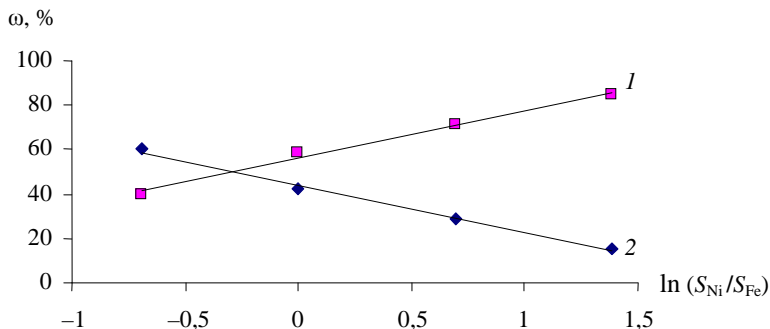


Рис. 5.5. Полулогарфмические анаморфозы зависимостей содержания железа (1) и никеля (2) от соотношения площадей поверхности электродов

Зависимости скорости разрушения и содержания железа и никеля в смеси нанодисперсных порошков при фиксированной плотности тока $i = 2,5 \text{ A/cm}^2$, 343 K , $S_{\text{Fe}} = 4 \text{ cm}^2$ показаны на рис. 5.6 – 5.8.

Скорость разрушения железного электрода ($K_1 = 75,5 \text{ мг cm}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) в этих условиях не зависит от соотношения площадей поверхностей электродов (прямая 1, рис. 5.6). А скорость разрушения никеля при различных соотношениях площадей поверхности электродов изменяется по степенному закону при $R^2 = 1$:

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

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

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

При смене условия (постоянство площади одного из металлов) 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. 5.3 и кривые 2, 3 на рис. 5.6).

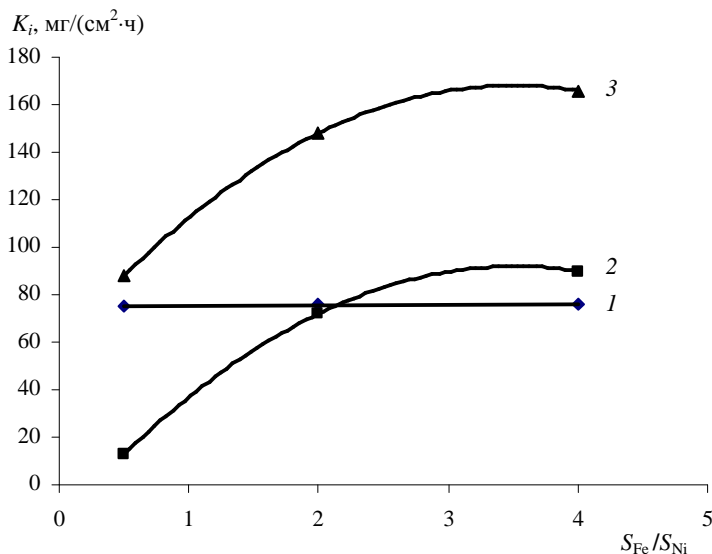


Рис. 5.6. Зависимости скорости разрушения железа и никеля от соотношения площадей поверхности электродов:

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

Нами получены зависимости процентного (ω) содержания железа и никеля (рис. 5.7) в смесевом катализаторе от соотношения площадей поверхности рассматриваемых металлических электродов и их полулогарифмические анаморфозы (рис. 5.8).

Полученные зависимости описываются уравнениями

$$\omega_1 = 19,753 \ln (S_{\text{Fe}}/S_{\text{Ni}}) + 30,086, (R^2 = 0,9595);$$

$$\omega_2 = -19,753 \ln (S_{\text{Fe}}/S_{\text{Ni}}) + 69,914, (R^2 = 0,9595).$$

Характер изменения состава смесевых катализаторов обратен таковому для случая постоянства площади поверхности никелевого электрода (кривые 1 и 2 на рис. 5.4 и 5.7). Кроме того, предлогарифмические коэффициенты и постоянные в соответствующих аппроксимационных уравнениях значительно отличаются друг от друга.

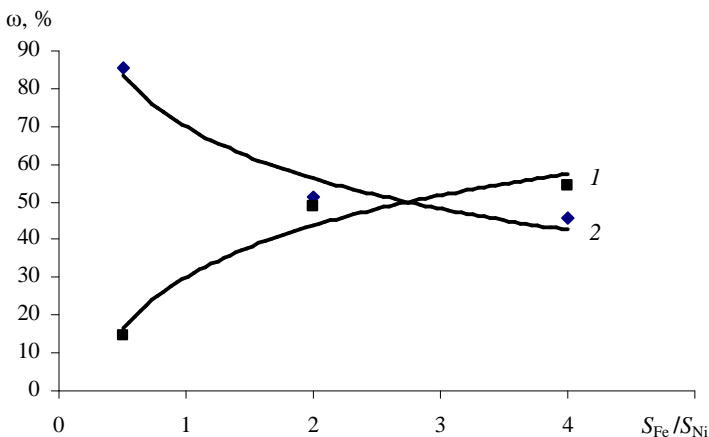


Рис. 5.7. Зависимости содержания никеля (1) и железа (2) от соотношения площадей поверхности электродов

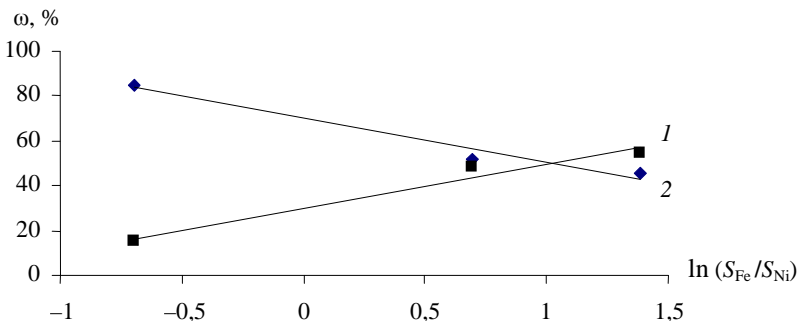


Рис. 5.8. Полулогарифмические анаморфозы зависимостей содержания никеля (1) и железа (2) от соотношения площадей поверхности электродов

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

Согласно данным, приведённым на рис. 5.3, скорость разрушения железа составляет $270 \text{ мг см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Она может быть увеличена при росте отношения поверхностей никелевого и железного электродов (при площади никелевого электрода 4 см^2). Если применить железный электрод с площадью поверхности 4 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 (рис. 5.6).

Анализ полученных зависимостей (рис. 5.5 и рис. 5.8 и соответствующие им уравнения) показывает, что получение смешанного катализатора с одинаковым содержанием никеля и железа (50%) достигается при площадях поверхности никелевого электрода 4 см^2 , и железного электрода $0,84 \text{ см}^2$, если плотность тока на никелевом электроде составляет $2,5 \text{ А/см}^2$; если же плотность тока на железном электроде равна $2,5 \text{ А/см}^2$, то при площади железного электрода равной 4 см^2 , никелевый электрод должен иметь площадь поверхности $1,46 \text{ см}^2$.

Увеличив площадь поверхности никелевого электрода до 16 см^2 при площади поверхности железного электрода 4 см^2 можно получить смешанного катализатора, содержащий 2,7% никеля, а при площади поверхности никелевого электрода 18 см^2 – 0,38% никеля.

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

Таким образом, изменив площадь никелевого электрода при постоянной площади железного электрода (плотность тока $2,5 \text{ А/см}^2$, температура 343 К) или, наоборот, при тех же значениях плотности тока (но для никелевого электрода) и температуры раствора можно получить смешанного катализатора с заданным составом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии описана методология разработки электрохимических процессов получения неорганических веществ (оксидов металлов) на переменном токе, основанная на анализе литературных данных о методах установления механизма электродных реакций, влияния состава реакционного раствора и конструкции электролизера на технологические характеристики, а также способах нахождения эффективных режимов электролиза.

Использование этой методологии сыграло значительную роль в изучении процессов электрохимического окисления и восстановления неорганических веществ различных классов в нестационарных режимах проведения реакций. Их результаты явились научной основой создания ряда промышленных электрохимических производств.

Существенное место в работах по установлению механизмов электродных процессов будут, по-прежнему, иметь методы циклической и осциллографической вольтамперометрии, необходимые исследователю (разработчику технологии) для выяснения природы влияния состава реакционного раствора на свойства целевых продуктов.

Применение нестационарных электрохимических процессов (в том числе на переменном токе) для получения различных веществ с заданными свойствами целевых продуктов ещё не исчерпало всех своих возможностей.

Решающее значение будут иметь работы по созданию опытно-промышленных и промышленных электролизёров, которые позволят интенсифицировать электрохимические процессы и таким образом решить проблему конкурентоспособности электрохимических производств.

Дальнейшее развитие исследований по совершенствованию рассмотренного в данной монографии процесса получения нанодispersных порошков оксидов никеля и железа и их смесей предполагается в направлении:

- оптимизации всей технологической схемы, экспериментальной проверке возможности масштабирования стадии электросинтеза;
- установления оптимальных размеров электродного блока точного электролизера;
- разработки обоснованных рекомендаций для проектирования опытно-промышленного производства нанодispersных порошков оксидов никеля и железа.

Выполненные нами исследования являются научной основой для развития работ в области создания новых и совершенствования известных процессов производства нанодispersных порошков оксидов металлов и их смесей в нестационарных условиях проведения реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shilova, O.A. Organic – inorganic insulating coatings based on sol-gel technology / O.A. Shilova, S.V. Hashkovsky, E.V. Tarasyuk // Journal of sol-gel science and technology. – 2003. – № 23. – P. 1131 – 1135.
2. Brinker, G.J. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / G.J. Brinker, G.W. Scherer. – San Diego: Academic Press Inc., 1990. – 908 p.
3. Белоус, А.Г. Получение наноразмерных частиц оксидов никеля и кобальта из растворов / А.Г. Белоус, О.З. Янчевский, А.В. Крамаренко // Журнал прикладной химии – 2006. – № 3. – С. 353 – 357.
4. Трушникова, Л.Н. Получения наноразмерных частиц оксидов церия, меди, кобальта и никеля / Л.Н. Трушникова, В.В. Соколов, В.В. Баковец // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2007», 13 – 16 марта 2007 г. – Новосибирск, 2007. – С. 123 – 125.
5. Горностаева, С.В. Синтез и свойства наноразмерных частиц никеля и нанокompозитов на их основе / С.В. Горностаева, А.А. Ревин // Физикохимия поверхности и защита материалов – 2008. – № 4. – С. 400 – 403.
6. Новожилов, А.Л. Получение наночастиц никеля / А.Л. Новожилов, Г.В. Нарсеева, А.В. Серов // VII Международная конференция. – Кисловодск – Ставрополь, 2007. – 510 с.
7. Черновицкий, Г.У. Выделение никеля из отработанных растворов химического никелирования / Г.У. Черновицкий // X Международная конференция «Химия твердого тела», 22 – 25 сентября 2004 г. – Казань, 2001. – С. 142–143.
8. Получение нанодисперсных порошков на мощном ускорителе электронов при атмосферных условиях / С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, Н.К. Куксанов и др. // Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике, 27 – 31 мая 2005 г. – Новосибирск, 2005. – С. 141 – 143.
9. Котов, Ю.А. Характеристика порошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки. / Ю.А. Котов, А.В. Багазеев, И.В. Бекетов // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, № 10. – С. 45 – 49.
10. Иванов, Ю.Ф. Основные закономерности образования нанопорошков при электрическом взрыве. / Ю.Ф. Иванов, М.Н. Осмонолиев, В.С. Седой // XXXII Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС, 14 – 18 февраля 2005 г. – Звенигород, 2005. – С. 32 – 34.

11. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М. : Наука, 2003. – 244 с.
12. Либенсон, Г.А. Основы порошковой металлургии / Г.А. Либенсон. – М. : Металлургия, 2003. – 212 с.
13. Шульгин, Л.П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока / Л.П. Шульгин // Журнал физической химии. – 1979. – № 3. – С. 2048 – 2051.
14. Озеров, А.М. Нестационарный электролиз / А.М. Озеров. – Волгоград : Нижне-Волж. изд-во. – 1972. – 160 с.
15. Шульгин, Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе / Л.П. Шульгин. – Л. : Наука. – 1974. – 74 с.
16. Каданер, Л.И. Разрушение платины при наложении переменного тока / Л.И. Каданер, Т.Н. Загребная, И.П. Владимирова // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40, № 6. – С. 118 – 121.
17. Бойко, А.В. О механизме растворения родия в соляной кислоте при действии переменного тока больших амплитуд / А.В. Бойко, Л.И. Каданер // Электрохимия. – 1974. – Т. 10, № 3. – С. 421 – 425.
18. Казакевич, Г.З. Особенности поведения серебра в щелочи при поляризации асимметричным током / Г.З. Казакевич, И.Е. Яблокова, В.С. Багоцкий // Электрохимия. – 1966. – Т. 2, вып. 9. – С. 1055 – 1060.
19. Михайловский, Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока / Ю.Н. Михайловский // Коррозия металлов и сплавов. – М. : Metallurgizdat. – 1963. – 300 с.
20. 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.
21. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей, кулонометрические и потенциодинамические измерения / Ю.Д. Кудрявцев и др. // Электрохимия. – 1976. – Т. 7, № 6. – С. 1362 – 1368.
22. Коробочкин, В.В. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током промышленной частоты / В.В. Коробочкин // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – № 1. – С. 23 – 24.
23. Бойко, А.В. Электронная обработка металлов / А.В. Бойко // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 1. – С. 60 – 65.
24. Белов, С.Ф. Исследование процесса растворения металлического никеля под действием переменного тока промышленной частоты в сернокислых электролитах / С.Ф. Белов, В.А. Брюквин // Цветные металлы. – 2005. – № 1. – С. 39 – 41.

25. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение никеля / С.Ф. Белов, П.В. Ермуратский, А.М. Левин, О.Г. Кузнецова // Науч.-техн. конф., 7 – 10 сентября 2004 г. – Волгоград, 2004. – С. 379 – 381

26. Белов, С.Ф. Исследование процесса растворения металлического никеля под действием переменного тока промышленной частоты в сернокислых электролитах / С.Ф. Белов, В.А. Брюквин // Цветные металлы. – 2005 – № 1. – С. 39 – 41.

27. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение никеля / С.Ф. Белов, П.В. Ермуратский, В.А. Брюквин и др. // Ресурсы. Технология. Экономика. – 2005. – № 4. – С. 46 – 48.

28. Михайловский, Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока / Ю.Н. Михайловский // Журнал физической химии. – 1963. – Т. 37, № 1. – С.132 – 137.

29. Михайловский, Ю.Н., Влияние частоты переменного тока на скорость растворения металлов / Ю.Н. Михайловский, Н.М. Струкалов, Н.Д. Томашев // Коррозия металлов и сплавов. – М. : Metallurgia. – 1969. – С. 267 – 279.

30. Михайловский, Ю.Н. Влияние переменного тока на скорость коррозии металлов под действием переменного тока низкой частоты / Ю.Н. Михайловский // Журнал прикладной химии. – 1964. – Т. 37. – С. 267.

31. Михайловский, Ю.Н. Коррозия металлов под действием переменного тока в электролитических средах / Ю.Н. Михайловский // Труды третьего междунар. конгресса по коррозии металлов. – М., 1968. – Т. 2. – С. 500 – 508

32. Мохов, А.Г. Поведение меди в серной кислоте при наложении переменного тока / А.Г. Мохов, А.Н. Карнаев, В.А. Рябин // Электрохимия. – 1984. –Т. 20, № 10. – С. 1361 – 1363.

33. Михайловский, Ю.Н. Растворение титана под действием переменного тока. Коррозия металлов и сплавов / Ю.Н. Михайловский, Г.Г. Лоповок, Н.Д. Томашев. – М. : Metallurgia. – 1963 – С. 263 – 265.

34. Гуриев, Р.А. Электрохимическое растворение вольфрама под действием переменного тока / Р.А. Гуриев, М.И. Алкальцев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1980 – № 1 – С. 61 – 64.

35. Гуриев, Р.А. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение тугоплавких металлов / Р.А. Гуриев, А.П. Подгорелый // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1982. – № 3 – С. 45–46.

36. Ханова, Е.А. Влияние технологических параметров на скорость процесса электрохимического синтеза оксида титана с помощью переменного тока / Е.А Ханова и др. // «Химия – XXI век: новые тех-

нологии, новые продукты» : материалы междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово, 2000. – С. 99–100.

37. Ханова, Е.А. Окисление титана электролизом под действием переменного тока / Е.А Ханова и др. // Всерос. науч.-техн. конф. по технологии неорганических веществ : тез. докл. – Казань, 2001. – С. 175–176.

38. Ханова, Е.А. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе / Е.А. Ханова, В.В. Коробочкин // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306, № 3. – С. 89 – 94.

39. 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 современного естествознания. – 2004. – № 4. – С. 55–56.

40. Окисление металлического титана при электролизе на переменном токе в щелочном электролите / Е.А. Ханова и др. // Успехи в химии и химической технологии : сб. науч. тр. – 2003. – Т. 17, № 9. – С. 96 – 101.

41. Исследование электрохимического растворения кобальта и его сплавов с целью переработки вторичного кобальтсодержащего сырья / С.Ф. Белов и др. // Научно-технические химические технологии : тез. докл. науч.-техн. конф. молодых учёных МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 13 – 15 октября 2005 г. – Москва, 2005. – С. 18–19.

42. Коновалов, Д.В. Влияние технологических параметров на скорость процесса электрохимического синтеза оксида цинка с помощью переменного тока / Д.В. Коновалов и др. // «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» : материалы междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово, 2000. – С. 94 – 96.

43. Коробочкин, В.В. Разрушение цинка под действием переменного тока в электролитах различного состава / В.В. Коробочкин и др. // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы науч.-практ. конф. – Томск, 2000. – Т. 1. – С. 71 – 73.

44. Характеристика пористой структуры оксидов металлов полученных электрохимическим синтезом с помощью переменного тока / В.В. Коробочкин, Е.А. Ханова, Н.В. Жданова // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 4. – С. 55–56.

45. Кузнецова, О.Г. Сравнительный анализ электрохимических методов переработки никель-кобальтсодержащего вторичного сырья под действие переменного и постоянного тока / О.Г. Кузнецова // Цветные металлы. – 2007. – № 2. – С. 53 – 56.

46. Кузнецова, О.Г. Переработка вторичного и промышленного металлизированного никель-кобальтсодержащего сырья под действием

переменного тока / О.Г. Кузнецова // Вестник МИТХТ. – 2007. – № 3. – С. 45 – 47.

47. Брюквин, В.А. Гидроэлектрохимическая безавтоклавная технология переработки магнитной фракции фаянштейна / В.А. Брюквин и др. // Металл. Оборудование. Инструмент. – 2004. – № 5. – С. 51.

48. Патент 2273683 Российская Федерация / С.Ф. Белов, В.А. Брюквин, А.М. Левин, О.Г. Кузнецова / Способ восполнения дефицита никеля в процессе электролитического рафинирования никеля С25С 1/08 приоритет 09.11.04. Бюл. № 10. – 2006.

49. Патент 2277600 Российская Федерация / С.Ф. Белов, В.А. Брюквин, А.М. Левин, О.Г. Кузнецова / Способ переработки сульфидно-никелевых концентратов. Опубл. 10.06.2006. Бюл. № 16.

50. Палант, А.А. Оптимизация электрохимической переработки металлических отходов вольфрама при наложении переменного тока / А.А. Палант, В.А. Брюквин, О.М. Грачева // Цветные металлы. – 2006. – № 6. – С. 65 – 69.

51. Разработка электрохимического способа получения геля гидроксида алюминия / В.В. Коробочкин и др. // Актуальные вопросы разработки, производства и применения иммунобиологических и фармацевтических препаратов : материалы Всерос. конф. – Уфа : РИО ГУП «Иммунопрепарат», 2000. – Ч. 1. – С. 72–76.

52. Швалев, Ю.Б. Исследование непрерывной технологии геля алюминия гидроксида, применяемого в фармацевтической промышленности / Ю.Б. Швалев // Сибирский медицинский журнал. – 2000. – Т. 16. – № 1. – С. 28 – 33.

53. Патент № 2135411 РФ. Электрохимический способ получения оксида алюминия / В.И. Косинцев, В.В. Коробочкин, Л.Д. Быстрицкий, Е.П. Ковалевский. Опубл. 27.08.99. Бюл. № 24.

54. Электрохимический синтез геля гидроксида алюминия с помощью переменного тока / В.В. Коробочкин и др. // Сибирский медицинский журнал. – 1999. – Т. 15. – № 3–4. – С. 37 – 38.

55. Исследование непрерывной технологии геля гидроксида алюминия / В.В. Коробочкин, Ю.Б. Швалев, В.И. Косинцев, Л.Д. Быстрицкий // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 82 – 86.

56. Николаев, А.В. Влияние поверхностно – активных веществ на растворение металлов под действием переменного тока / А.В. Николаев, Д.П. Семченко // Электрохимия. – 1974. – Т.10, № 3. – С. 450.

57. Луковцев, Н.Д. К теории процессов, происходящих на окисных электродах химических источников тока / Н.Д. Луковцев // Труды четвертого совещания по электрохимии. 1 – 6 октября 1956 г. – С. 45.

58. Борщевский, А.М. Исследование пассивного состояния никеля в кислых и щелочных средах микрокулонометрическим методом /

А.М. Боршевский, А.М. Сухотин // Журнал прикладной химии – 1992. – Т. 65, № 9. – С. – 1942 – 1946.

59. Пшеничников, А.Г. Поверхностные, сорбционные и оптические свойства модифицированных никелевых электродов / А.Г. Пшеничников, З.И. Кудрявцева, Л.А. Буркальцева // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 8. – С. 1065 – 1072.

60. Сокольский, Д.В. Исследование процессов на поверхности никелевого электрода потенциодинамическим методом / Д.В. Сокольский, П.И. Заботин, С.В. Друзь // Электрохимия. – 1979. – № 6. – С. 81 – 84.

61. Souza, L.M.M. Spectroscopic ellipsometry study of nickel oxidation in alkaline solution / F.P. Kong, F.R. McLarnon, R.H. Muller // *Electrochimica Acta.* – 1997. – Т. 42, № 8. – P. 1253 – 1267.

62. Коровин, Н.В. Анодное растворение никеля в щелочно – аммиачном растворе / Н.В. Коровин, В.Н. Савельева, Ю.И. Шишков // Электрохимия. – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1491 – 1495.

63. Буркальцева, Л.А. Исследование гладкого никелевого электрода потенциодинамическим методом / Л.А. Буркальцева, А.Г. Пшеничников // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, № 1 – С. 42 – 47.

64. Пшеничников, А.Г. Адсорбция водорода на пористом никелевом электроде / А.Г. Пшеничников, В.Д. Ковалевская, Р.Х. Бурштейн // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, №. 10. – С. 1465 – 1471.

65. Состояние поверхности никелевого электрода в области образования фазового оксидного слоя / А.Г. Пшеничников, З.И. Кудрявцева, Л.А. Буркальцева, Н.А. Жучкова // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 4. – С. 480 – 484.

66. Черных, Ю.Н. Влияние полупроводниковых свойств окисных пленок на электрохимическое поведение окисно – никелевого электрода в щелочных растворах / Ю.Н. Черных, А.А. Яковлева // Электрохимия. – 1970. – Т. 6, № 11. – С. 1671 – 1678.

67. Коровин, Н.В. Изменение свойств поверхностного скелетного катализатора при длительной непрерывной катодной поляризации / Н.В. Коровин, М.В. Куменко, Н.И. Козлова // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 408 – 412.

68. Weininger, J.L. Hydrogen evolution and surface oxidation of Ni – electrodes in alkaline solution / J.L. Weininger, M.W. Brier // *J. Electrochem. Soc.* – 1964. – V. 111, № 6. – P. 707 – 712.

69. Попова, Д.С. Об анодном поведении никеля в растворах щелочи / Д.С. Попова, Д.В. Скалзубов // Электрохимия. – 1968. – Т. 4, №. 7. – С. 793 – 797.

70. Пшеничников, А.Г. Проблемы электрокатализа в процессе электролиза воды / А.Г. Пшеничников, В.Е. Казаринов, И.П. Наумов // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, №. 12. – С. 1555 – 1578.

71. Пшеничников, А.Г. Поверхностные, сорбционные и оптические свойства модифицированных никелевых электродов / А.Г. Пшеничников, З.И. Кудрявцева, Л.А. Буркальцева // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 8. – С. 1065 – 1072.
72. Сокольский, Д.В. Исследование процессов на поверхности никелевого электрода потенциодинамическим методом / Д.В. Сокольский, П.И. Заботин, С.В. Друзь // Электрохимия. – 1979. – Т. 5, № 6. – С. 81 – 84.
73. Vilche, J.R. Semiconductor properties of passive films on Zn, Zn – Co, and Zn – Ni substrates / J.R. Vilche and other // J. Electrochem. Soc. 1989. – Vol. 136, № 12. – P. 3773 – 3779.
74. Schrebler, R.S. Rate processes related to the hydrated nickel hydroxide electrode in alkaline solutions / R.S. Schrebler, J.R. Vilche, A.J. Arvia // J. Electrochem. Soc. 1978. – Vol. 125, № 10. – P. 1578 – 1587.
75. Machado, S.A. The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H – absorption / S.A. Machado, L.A. Avaca // Electrochim. Acta. – 1994. – Vol. 19, № 10. – P. 1385 – 1391.
76. Kreysa, G. Electrocatalysis by amorphous metals of hydrogen and oxygen evolution in alkaline solutions / G. Kreysa, B. Hakansson // J. Electroanal. Chem. – 1986. – Vol. 20, № 1. – P. 61 – 83.
77. Чукаловская, Т.В. Окисление тонкого пористого Ni-электрода при анодной поляризации в щелочном электролите / Т.В. Чукаловская, З.Р. Каричев, Л.А. Вострякова // Защита металлов. – 1977. – Т. 13, № 2. – С. 220 – 222.
78. Нестеров, Б.П. О влиянии гидразина на анодное окисление Ni в щелочном растворе / Б.П. Нестеров, Н.В. Коровин // Защита металлов. – 1965. – Т. 1, № 6. – С. 658 – 661.
79. Пшеничников, А.Г. Механизм выделения водорода на катодах с поверхностным никелевым катализатором / А.Г. Пшеничников, С.Ф. Чернышов, Ю.И. Крюков // Электрохимия. – 1982. – Т. 28, № 8. – С. 1011 – 1015.
80. Teipel, U. Comminution of crystalline material by ultrasonics / U. Teipel, K. Leisinger, I. Mikonsaari // Int. J. Miner. Process. – 2004. – Vol. 74, № 1. – P. 183 – 190.
81. Шахов, С.А. Технологические аспекты использования ультразвука для активации и управления формированием дисперсных структур / С.А. Шахов // Конструкции из композиционных материалов. – 2009. – № 2. – С. 3 – 12.
82. Park Jong-Eun Sonochemical synthesis of inorganic-organic hybrid nanocomposite based on gold nanoparticles and polypyrrole / Park Jong-Eun, Atobe Mahito, Fuchigami Toshio // Chem. Lett. – 2005. – Vol. 34, № 1. – P. 96 – 97.

83. Xu, Jin-Zhong The fabrication of hollow spherical copper sulfide nanoparticle assemblies with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin as a template under sonication / Xu Jin-Zhong, Xu Shu, Geng Jun, Li Gen-Xi, Zhu Jun-Jie // *Ultrason. Sonochem.* – 2006. – Vol. 13, № 5. – P. 451 – 454.

84. Feng, Wei Ultrasonic-assisted synthesis of poly(3-hexylthiophene)/TiO₂ nanocomposite and its photovoltaic characteristics / Feng Wei, Feng Yiyu, Wu Zigang // *Jap. J. Appl. Phys. Pt 1.* – 2005. – 44, № 10. – P. 494 – 499.

85. Мельчайший порошок из ZrO₂ и MgO, полученный методом осаждения с применением ультразвука / Zheng Shao-hua, Wang Ping, Wang Jie-qiang, Jing Feng-hua // *Zhongguo fenti jishu China Powder Sci. and Technol.* – 2004. – 10, № 3. – P. 17 – 20.

86. Li, Hong The application of power ultrasound to reaction crystallization / Li Hong, Li Hairong, Guo Zhichao, Liu Yu // *Ultrason. Sonochem.* – 2006. – Vol. 13, № 4. – P. 359 – 363.

87. Pellón, Rolando F. Use of ultrasound in the synthesis of 2-(alkyl-amino)benzoic acids in water / Pellón Rolando F., Estévez-Braun Ana, Docampo Maite L., Martín Ana, Ravelo Angel G. // *Synlett.* – 2005. – № 10. – P. 1606 – 1608.

88. Li, Xiang Combined phase transfer catalysis and ultrasound to enhance tandem alkylation of azo dyes / Li Xiang, Wang Jie, Mason Richard, Bu Xiu R., Harrison Joycelyn // *Tetrahedron.* – 2002. – Vol. 58, № 19. – P. 3747 – 3753.

89. Toukoniitty, Blanka Effect of ultrasound on catalytic hydrogenation of D-fructose to D-mannitol : докл. [5 International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors (CAMURE-5) and 4 International Symposium on Multifunctional Reactors (ISMR-4), Portorož, 27-29 Aug., 2003] / Toukoniitty Blanka, Kuusisto Jyrki, Mikkola Jyri-Pekka, Salmi Tapio, Murzin Dmitry Yu. // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 2005. – 44, № 25. – P. 9370 – 9375.

90. Gáplovský, Anton Effect of ultrasound on the photolysis of carbon tetrachloride mediated by benzothiazole derivatives. 2-Sulfanylbenzothiazoles / Gáplovský Anton, Toma Štefan, Luche Jean-Louis, Jakubíková Bibiana, Gáplovská Katarína, Mračnova Renáta // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 2002. – № 3. – P. 652 – 656.

91. Zhao, De-ming Разложение 4-хлорфенола реагентом Фентона, улучшенная технологией применения ультразвука двойной низкой частоты / Zhao De-ming, Shi Hui-xiang, Lei Le-cheng, Wang Da-hui // *Zhejiang daxue xuebao. Gongxue ban = J. Zhejiang Univ. Eng. Sci.* – 2004. – 38, № 1. – P. 114 – 120.

92. Efficient synthetic method for β -enamino esters using ultrasound / Brandt Carlos A., da Silva Ana Cláudia M.P., Pancote Camila G., Brito

Charles L., da Silveira Maria A.B. // *Synthesis: Journal of Synthetic Organic Chemistry*. – 2004. – № 10. – P. 1557 – 1559.

93. Патент № 2201863 Российская Федерация / Ю.В. Холопов // Устройство для ультразвуковой финишной обработки деталей № 2001128845 ; заявл. 25.10.2001 ; опубл. 10.04.2003.

94. Патент № 9412 Республика Беларусь / Ю.А. Данилов, И.А. Самарин, В.М. Кармчин // Ультразвуковая установка для очистки емкостей № 20050116 ; заявл. 02.07.2005 ; опубл. 03.05.2007.

95. Патент № 2124430 Российская Федерация / Ю.В. Холопов // Устройство для ультразвуковой упрочняюще-чистовой обработки поверхности № 98100977 ; заявл. 10.01.1998 ; опубл. 20.01.1999.

96. Патент № 2252128 Российская Федерация / Ю.В. Холопов // Система для ультразвуковой обработки поверхностей деталей №200410097 ; заявл. 08.01.2004 ; опубл. 20.05.2005.

97. Audubert, R. Влияние ультразвука на анодное растворение металлов. С. R. / R. Audubert, J. Guillon. – 1956. – V. 242. – P. 1458.

98. Трофимов, А.Н. Влияние ультразвука на анодное растворение металлов. Применение ультразвуки к исследованию вещества / А.Н. Трофимов. – М. : Изд-во МОПИ. – 1958. – 177 с.

99. Рязанов, А.И. Влияние ультразвуковых колебаний на процесс анодного растворения палладия. Применение ультразвуки к исследованию вещества / А.И. Рязанов. – М. : Изд. МОПИ, 1961. – 139 с.

100. Кочергин, С.М. К изучению электрокристаллизации металлов в ультразвуковом поле / С.М. Кочергин, Н.Н. Терпиловский // Журнал физической химии – 1953. – Т. 27, № 2 – С. 394.

101. Гинберг, А.М. Ультразвук в химических и электрохимических процессах машиностроения / А.М. Гинберг. – М. : Государственное Научно-техническое издательство машиностроительной литературы – 1962. – 134 с.

102. Котов, Е.П. Применение ультразвука в технологии машиностроения / Е.П. Котов. – М. : Изд-во ЦНТИ электротехнической промышленности и машиностроения – 1960. – С. 64

103. Ваграмян, А.Т. Методы исследования электроосаждения металлов / А.Т. Ваграмян, З.А. Соловьева – М. : АН СССР – 1960. – 240 с.

104. Зарецкий, С.А. Технология электрохимических процессов / С.А. Зарецкий, В.Н. Сучков, В.А. Шляпников. – М. : Высшая школа, 1970 – 420 с.

105. Стендер, В.В. Прикладная электрохимия // В.В. Стендер – Харьков, 1961. – 500 с.

106. Хомяков, В.Г. Технология электрохимических процессов / В.Г. Хомяков, В.П. Машовец, Л.Л. Кузьми. – М. : Госхимиздат, 1961 – 560 с.

107. Цейдлер, А.А. *Металлургия меди и никеля* // А.А. Цейдлер – М. : *Металлургиздат*, 1958. – 450 с.
108. Фиошин, М.Я. *Электросинтез окислителей и восстановителей* / М.Я. Фиошин. – Л. : *Химия*, 1981. – 212 с.
109. Закгейм, А.Ю. *Введение в моделирование химико-технологических процессов* / А.Ю. Закгейм. – М. : *Химия*, 1982. – 288 с.
110. Ахназарова, С.Л. *Методы оптимизации эксперимента в химической технологии* / С.Л. Ахназарова. – М. : *Высшая школа*, 1985. – 327 с.
111. Фиошин, М.Я. *Успехи в области электросинтеза неорганических соединений*. // М.Я. Фиошин – М. : *Химия*, 1974. – 216 с.
112. Фиошин, М.Я. *Электросинтез неорганических веществ на аноде*. В кн. *Итоги науки. Электрохимия* / М.Я. Фиошин. – М. : *Изд-во ВИНТИ*, 1971. С. 150 – 187.
113. Михайловский, Ю.Н. *Растворение титана под действием переменного тока* / Ю.Н. Михайловский, Г.Г. Лоповок, Н.Д. Томашев // *Коррозия металлов и сплавов* : сборник. – М. : *Металлургиздат*, 1963. – С. 257 – 266.
114. Михайловский, Ю.Н. *Влияние частоты переменного тока на скорость коррозии железа* / Ю.Н. Михайловский, Г.Г. Лоповок, Н.Д. Томашев // *Коррозия металлов и сплавов* : сборник. – М. : *Металлургиздат*, 1963. – С. 267 – 279.
115. Томашев, Н.Д. *Влияние частоты переменного тока на скорость коррозии железа в кислых средах* / Н.Д. Томашев, Н.М. Струков // *Коррозия и защита конструкционных сплавов* : сборник. – М. : *Наука*, 1966. – С. 58 – 67
116. Synthesis of ultradispersed nickel particles by reduction of high-loaded NiO-SiO₂ systems prepared by heterophase sol-gel method / Ermakova M.A. [et al] // *J. Phys. Chem.* – 2002. – № 106. – P. 146.
117. Shilova, O.A. Organic – inorganic insulating coatings based on sol-gel technology / O.A. Shilova, S.V. Hashkovsky, E.V. Tarasyuk // *Journal of sol-gel science and technology.* – 2003. – № 23. – P. 1131 – 1135.
118. Brinker, G.J. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* / G.J Brinker, G.W. Scherer. – San Diego : *Academic Press Inc.*, 1990. – 908 p.
119. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon filaments / Ermakova M.A. [et al] // *Journal of Catalysis.* – 2001. – № 201. – P. 183 – 197.
120. Ermakova, M.A. *Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts /*

М.А. Ermakova, D.Yu. Ermakov, G.G. Kuvshinov // Applied Catalysis. – 2000. – № 201. – P. 61 – 70.

121. Ermakova, M.A. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition / M.A. Ermakova, D.Yu. Ermakov // Catal. Today. – 2002. – № 77. – P. 225.

122. Смирягин, А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.В. Белов. – М. : Металлургия. – 1974. – 488 с.

123. Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии Коррозия металлов и сплавов методы защиты от коррозии / Ф. Тодт. – Л. : Химия, 1966. – 848 с.

124. Красильщиков, А.И. Поведение никелевого электрода в растворах щелочей / А.И. Красильщиков // Журнал физической химии. – 1947. – Т. 21, № 3 – С. 849 – 853.

125. Красильщиков, А.И. Изучение адсорбции кислорода на никеле в растворах гидроксида натрия / А.И. Красильщиков, В.А. Андреева // Журнал физической химии. – 1953. – Т. 27, № 2. – С. 389 – 395.

126. Раков, А.А. К вопросу об адсорбции кислорода на никеле в растворах щелочей / А.А. Раков, Т.И. Борисова, Б.В. Эршлер // Журнал физической химии. – 1948. – Т. 22, № 7. – С. 1390 – 1393.

127. Лин-ин, Г. Адсорбция и ионизация кислорода на никеле в щёлочи / Г. Лин-ин, Н.А. Шумилова, В.С. Багоцкий // Электрохимия. – Т. 3, № 4. – С. 460 – 466.

128. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М. : Химия, 1987. – С. 246 – 248.

129. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г Касаткин. – М. : Химия, 1973. – С. 392 – 396 с.

130. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – М. : ООО ТИД «Альянс», 2006. – 576 с.

131. Федотьев, Н.П. Прикладная электрохимия / Н.П. Федотьев, А.Ф. Алабышев, А.Л. Ротинян. – Л. : ГХИ, 1962 – 637 с.

132. Томилов, А.П. Прикладная электрохимия / А.П. Томилов. – М. : Химия, 1984 – 520 с.

133. Хомяков, В.Г., Технология электрохимических производств / В.Г. Хомяков, В.П. Машовец, Л.Л. Кузьмин. – Л. : Госхимиздат, 1949. – 676 с.

134. Смирягин, А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.В. Белов. – М. : Металлургия – 1974. – 488 с.

135. Расчёты химико-технологических процессов : учеб. пособие для высш. и сред. спец. образования, хим.-технол. специальностей вузов / А.Ф. Туболкин и др. – Киев : Интеграл, 2007. – 243 с.
136. Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Ю.И. Дытнерский, Г.С. Борисов, В.П. Брыков – М. : Химия, 1991. – 496 с.
137. Коган, В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В.Б. Коган. – Л. : Химия, 1977. – 592 с.
138. Перри, Д.Г. Справочник инженера-химика / Д.Г. Перри. – Л. : Химия, 1969. – Т. 1. – 637 с.
139. Ткачев, А.Г. Разработка технологии и оборудования для промышленного производства наноструктурных углеродных материалов : дис. ... д-ра техн. наук / А.Г. Ткачев. – Тамбов, 2008. – 374 с.
140. Никифорова, Е.Ю. Электрохимическое поведение воздухокисленного никеля в концентрированных растворах гидроксида натрия / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15, № 1. – С. 147 – 153.
141. Никифорова, Е.Ю. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15, № 3. – С. 604 – 615.
142. Килимник, А.Б. Установка для электрохимического синтеза на переменном токе / А.Б. Килимник, Е.Ю. Никифорова // Вестник Тамб. гос. техн. ун-та. – 2010. – № 1. – С. 74 – 79.
143. Ostrozhkova (Nikiphorova), E.Yu. Influence of concentration of sodium hydroxide on electrochemical destruction of nickel alternating current / E.Yu. Ostrozhkova (Nikiphorova), A.B. Kilimnik // 9th International Frumkin Symposium «Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century». – Moscow, 24 – 29 October 2010. – P. 176.
144. Острожкова (Никифорова), Е.Ю. Электрохимическое разрушение никеля в щелочных растворах под действием переменного тока / Е.Ю. Острожкова (Никифорова), А.Б. Килимник // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 3. – 27 – 31.
145. Острожкова, (Никифорова) Е.Ю. Влияние частоты переменного синусоидального тока на скорость разрушения никелевого электрода // Е.Ю. Острожкова, А.Б. Килимник // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2011. – № 5. – С. 109 – 113.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ВЕЩЕСТВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ	5
1.1. Методологические подходы к разработке научных основ процессов электрохимического синтеза веществ на переменном токе	5
1.2. Способы получения порошка оксида никеля	6
1.3. Закономерности электрохимического поведения металлов при поляризации переменным током	12
1.4. Электрохимическое поведение никеля в растворах щёлочей	23
1.5. Влияние ультразвука на электрохимические процессы	28
2. УСТАНОВКИ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ	33
2.1. Препаративный синтез	33
2.2. Установка для проведения исследований в ультра- звуковом поле	35
2.3. Установка для проведения исследований на асиммет- ричном переменном токе	36
2.4. Рентгенофазовый анализ	36
2.5. Термогравиметрический анализ	37
2.6. Определение удельной поверхности	37
2.7. Микроскопы для исследования поверхности электрода и порошков оксидов металла	37
2.8. Установки для вольтамперных исследований	38
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ	39
3.1. Методологические подходы к разработке электро- химического синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов на переменном токе	39

3.2.	Влияние состава раствора электролита на скорость расхода никеля	40
3.3.	Влияние концентрации гидроксида натрия на скорость расхода никелевого электрода	41
3.4.	Влияние плотности переменного тока на скорость расхода никеля	43
3.5.	Влияние температуры раствора гидроксида натрия на скорость расхода никеля	44
3.6.	Влияние частоты переменного тока на скорость расхода никеля	46
3.7.	Влияние асимметрии переменного тока на скорость образования нанодисперсного порошка оксида никеля	48
3.8.	Влияние ультразвукового поля на скорость расхода никеля	50
3.9.	Влияние технологических параметров процесса на синтез нанодисперсных порошков оксидов железа и их смесей с нанодисперсными порошками оксидов никеля	52
3.10.	Состав и свойства нанодисперсного порошка оксида никеля синтезированного на переменном токе	56
3.11.	Применение нанодисперсного порошка оксида никеля в каталитическом синтезе углеродных нановолокон	65
4.	РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ТРЕУГОЛЬНОЙ И СИНУСОИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ	69
4.1.	Исследование влияния концентрации гидроксида натрия на электрохимическое поведение никеля при низких скоростях сканирования потенциала	69
4.2.	Влияние концентрации гидроксида натрия на электрохимическое поведение никеля при высоких скоростях сканирования потенциала	79
4.3.	Влияние температуры на электрохимическое поведение никеля в растворах гидроксида натрия различной концентрации	93
4.4.	Влияние частоты переменного синусоидального тока на вольтамперное поведение никеля	96

4.5. Влияние температуры на электрохимическое поведение никеля при наложении переменного тока	101
4.6. Влияние частоты переменного синусоидального тока на вольтамперное поведение железа	103
5. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ДЛЯ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ	112
5.1. Рекомендации к расчёту основных размеров электролизёра	112
5.2. Перечень основных операций лабораторного регламента получения нанодисперсного порошка оксидов металлов	116
5.3. Технологическая схема производства нанодисперсного порошка оксида металла	117
5.4. Техноэкономическое обоснование синтеза нанодисперсного порошка оксида металла на переменном синусоидальном токе	119
5.5. Рекомендации для синтеза нанодисперсных смесей порошков оксида никеля и железа на переменном синусоидальном токе	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	129

Научное издание

КИЛИМНИК Александр Борисович
ОСТРОЖКОВА Елена Юрьевна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Монография

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию Т.Ю. Зотова

Подписано в печать 05.05.2012
Формат 60×84 /16. 8,37 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 236

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14