

УДК 621.355.8

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II)**

Н. Д. Кошель, В. В. Малышев, В. В. Курлук

*Украинский государственный химико-технологический университет
Днепропетровск, Украина*

E-mail: kkknd@ua.fm

Поступила в редакцию 09.04.12 г.

Исследована работа проточного двухкамерного электрохимического реактора для электросинтеза Ni(OH)₂. Показано, что основным параметром режима является относительный ток – отношение тока I к теоретическому эквивалентному току I^* , при котором в реакторе полностью расходуются исходные реагенты. Режим $I/I^* \cong 1$ разграничивает две области ($I < I^*$ и $I > I^*$) со скачкообразно и симбатно изменяющимися физико-химическими и электрохимическими свойствами Ni(OH)₂.

Ключевые слова: гидроксид никеля, электросинтез, сепаратор.

Work of running double-chamber electrochemical reactor is investigational for an electrosynthesis Ni(OH)₂. It is shown that the basic parameter of the mode is a relative current is attitude of current of I toward the theoretical equivalent current of I^* , at that fully initial reagents are expended in a reactor. Mode of $I/I^* \cong 1$ differentiates two areas ($I < I^*$ and $I > I^*$) with salutatory and like changing physical and chemical and electrochemical properties Ni(OH)₂.

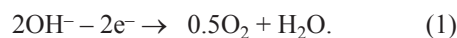
Key words: hydroxide of nickel, electrosynthesis, separator.

ВВЕДЕНИЕ

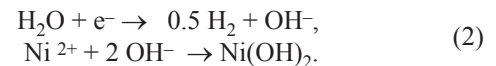
В предыдущем сообщении [1] были изложены результаты математического моделирования массообменных и электрохимических процессов в проточном двухкамерном электролизере для непрерывного синтеза гидроксида никеля (II) Ni(OH)₂ из раствора NiSO₄ и установлены условия, обеспечивающие оптимальный режим синтеза и способы регулирования режима. Электрохимический способ получения Ni(OH)₂ может иметь определенные преимущества по сравнению с известными способами, подробно описанными в [2].

Для оценки возможностей метода электрохимического синтеза и свойств Ni(OH)₂ были выполнены специальные эксперименты в широкой области режимов.

В процессе синтеза Ni(OH)₂ в анодную камеру подается раствор щёлочи с концентрацией C_0^{OH} , который обеспечивает в стационарном режиме постоянное значение концентрации C_0^{OH} . В анодном процессе выделяется кислород и расходуется щёлочь:



В проточной катодной камере на электроде происходит процесс выделения водорода, при котором образуется реагент – ионы OH⁻:



В катодную камеру непрерывно с объёмной скоростью j_K инжектируется раствор NiSO₄ постоянной концентрации C_0^{Ni} , и с той же скоростью выходит суспензия. Она содержит частицы Ni(OH)₂, а в растворе – ионы Ni²⁺, Na⁺, OH⁻, SO₄²⁻.

Характерными параметрами процесса являются эквивалентные токи катода и анода I^* , пропорциональные скоростям ввода реагентов – соли и щёлочи:

$$\begin{aligned} I_K^* &= j_K \cdot C_0^{\text{Ni}} \cdot F, \\ I_A^* &= j_A \cdot C_0^{\text{OH}} \cdot F, \end{aligned} \quad (3)$$

где j – объёмные потоки растворов в катодную (j_K) и анодную (j_A) камеры, C_0 – эквивалентные концентрации ионов во входных потоках, F – число Фарадея.

Относительный ток – отношение фактического тока I к эквивалентному току (катодной камеры – I_K^* , анодной – I_A^*), который пропорционален скорости инжектирования соответствующего реагента. Отношение I/I_K^* является ключевым параметром, от которого зависят условия образования частиц Ni(OH)₂ и, как следствие, – свойства гидроксида никеля. При $I/I_K^* < 1$ рас-

твор в катодной камере нейтральный и содержит избыток свободных ионов никеля, а при $I/I_K^* > 1$ в растворе содержится избыток щёлочи и практически отсутствуют ионы никеля. Режим $I/I_K^* = 1$ можно определить как «эквивалентный». Он соответствует идеализированным условиям с полным расходом ионов никеля и нулевыми концентрациями ионов никеля и гидроксила.

В первом приближении, пренебрегая диффузией ионов через мембрану, уравнение материального баланса иона i в стационарном режиме можно записать в виде

$$\frac{C^i}{C_{\text{к}}^i} = 1 \pm \frac{I}{I^*} \cdot (1 \pm t^i), \quad (3)$$

где в первой парной комбинации знак «-» относится к расходуемому реагенту, «+» – к продукту реакции. Во второй комбинации в скобках знак соответствует потоку миграции иона i (рис.1, а) в определенную камеру (знак +) или из нее (знак -). Скорость потока входит в (3) в неявном виде через эквивалентный ток I^* .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез гидроксида никеля проводили в проточном электрохимическом реакторе (рис.1) с размером камер $8 \times 8 \times 1$ см и с перфорированными электродами из никелевой фольги, прижатые к сепаратору, разделяющему анодную и катодную камеры [3]. Для предотвращения неконтролируемой фильтрации растворов между камерами и исключения связанных с этим ошибок определения массовых потоков эксперименты выполняли с нефилтрующей катионообменной мембраной МФ-4СК.

Боковые поверхности камер – никелевая фольга, отделяющая рабочие камеры от камер охлаждения с проточной водой для стабилизации температуры.

Раствор в катодной камере дополнительно интенсивно перемешивали с целью обеспечения однородности условий протекания процесса. Растворы инжестрировали в обе камеры отдельными перистальтическими насосами. Концентрации сульфата никеля и щелочи на входе, а также скорости их инжестрирования предварительно определяли по уравнению (3) и устанавливали на расчетном уровне в соответствии с заданным режимом

процесса I_K/I_K^* , I_A/I_A^* . Измерения параметров массового баланса (отбор проб для измерения концентраций компонентов) производили через 20–30 мин после начала гальваностатического процесса, т.е. после установления стационарного режима. Переходное время процесса в наиболее медленном режиме протока раствора через камеру объемом V_0 ($I_K/I_K^* = 0.31$) составляло $V_0/j = 15$ мин. Скорость протока j растворов в обеих камерах устанавливали предварительно по данным математического моделирования режима на нужном уровне с помощью регулировочных устройств насосов, а истинное среднее значение скорости протока рассчитывали по результату опыта как отношение объема полученной суспензии ко времени опыта, V_p/τ .

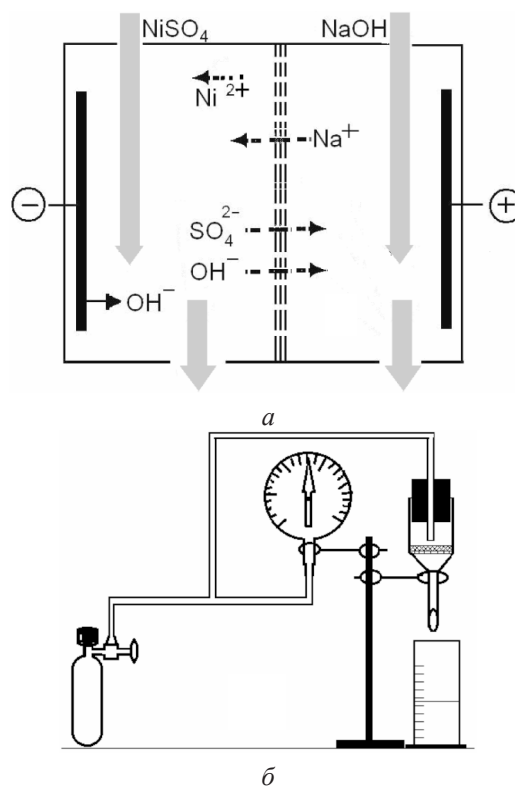


Рис. 1. Схема работы электрохимического генератора гидроксида никеля (II) – (а) и установки для измерения коэффициента фильтрации (б)

На выходе суспензию католита подавали на вакуумный фильтр, анолит собирали в отдельную емкость для анализов. Анолит и фильтрат католита на выходе анализировали на содержание ионов гидроксила и никеля. Концентрацию никеля в фильтрате определяли методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии на спектро-

фотометре САТУРН-4ЭПАВ. Часть суспензии католита отбирали для измерения коэффициента фильтрации осадка на установке с фильтрацией под давлением.

Коэффициент фильтрации измеряли путём продавливания дистиллированной воды через слой осадка, предварительно полученного на стеклянном фильтре из порции суспензии, и рассчитывали по формуле Дарси [3]

$$k_F = Q \cdot l / (\tau \cdot S \cdot H), \text{ см/с},$$

где Q/τ – объёмная скорость фильтрации, $\text{см}^3/\text{с}$, l – толщина слоя осадка, см , S – площадь фильтра, см^2 , H – перепад давления на фильтре, см вод. ст.

Полученный гидроксид никеля сушили 24 ч при температуре 80°C , размалывали, просеивали порошок через сито с размером ячеек 70 мкм . Далее выдерживали в дистиллированной воде для удаления водорастворимых солей в течение суток и повторно сушили при 80°C .

Электрод готовили запрессовкой в никелевую сетку толщиной 100 мкм активной массы с добавкой 10% фторопластовой эмульсии в качестве связующего и 16% графита для увеличения электропроводности [4]. Электрохимические измерения проводили методом циклической вольтамперометрии в свободном растворе 6M КОН. Полученные вольтамперограммы обрабатывали по алгоритму, описанному в [5, 6], с целью определения кинетической и структурной активности материала – соответственно плотности тока обмена I_0 в расчете на единицу массы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и произведения коэффициента диффузии протонов в кристаллической решетке на квадрат удельной поверхности, $D \cdot S^2$.

Для анализа характера кристаллической решетки осадков на образцах материалов, полученных в разных режимах, снимали рентгеновские дифрактограммы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые экспериментальные результаты, полученные в двух сериях опытов, приведены на рис. 2, 3. Две серии опытов планировались таким образом, чтобы получить гидроксид никеля при одинаковых значениях относительного тока I/I^* , но при вдвое отличающейся катодной плотности тока.

В целом по материальному балансу процесса синтеза наблюдается хорошая корреляция между

данными опытов и результатами математического моделирования параметров в тех же режимах, при которых производились измерения (рис. 2). Это подтверждает корректность математической модели [1] и достоверность выводов, которые были сделаны в [1] на основе данных моделирования.

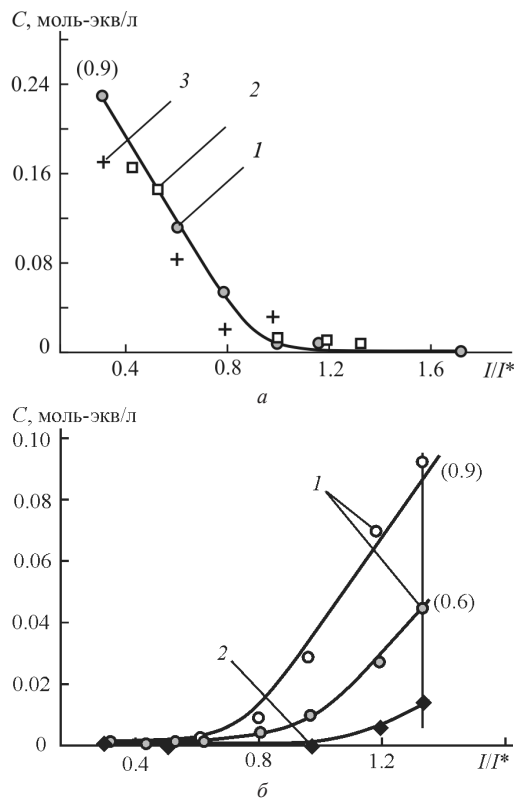


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов никеля (а) и щёлочи (б) в катодном контуре реактора: 1 – расчётные данные моделирования ($k_C = 1000 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{моль})$), 2 и 3 – эксперимент. Плотности тока, А/дм^2 : 2 – 16–4, 3 – 8–2. В скобках указаны числа переноса катиона

По данным моделирования, в условиях избытка ионов никеля (режимы $I/I^* < 1$) число переноса катиона заметного влияния на положение концентрационной функции никеля $C(I/I^*)$ не оказывает.

В опытах было обнаружено, что стационарная концентрация никеля в катодной камере в области доэквивалентных режимов $I/I^* < 1$ совпадает с расчётной при плотностях тока $4\text{--}16 \text{ А/дм}^2$ (рис. 2, точки обозначены квадратами) и несколько меньше расчётной при $i = 2\text{--}8 \text{ А/дм}^2$ (рис. 2, точки крестиками). Этот факт указывает на то, что плотность тока каким-то образом влияет на скорость синтеза гидроксида. Механизм явления непонятен, так как при увеличении плотности тока гидродинамические условия вблизи поверхности электрода способствуют интенсификации и химической

реакции и процесса коагуляции, так что соотношение концентраций никеля в обеих сериях опытов следовало ожидать обратным.

Расчётная концентрация щёлочи в катодном контуре при $t_+ = 0.9$ в послеэквивалентных режимах $I > I^*$, оказалась значительно большей, чем в опытах (рис. 2, б). Зависимость $C_{OH}(I/I^*)$ совпадает с опытной только при $t_+ = 0.2-0.3$. Таким образом, можно заключить, что в условиях работы генератора гидроксида никеля мембрана МФ-4СК проявляла более высокую проницаемость по отношению к ионам OH^- , чем к ионам Na^+ и SO_4^{2-} .

Свойства получаемых осадков гидроксида никеля весьма заметно зависят от режима синтеза. Характер этих зависимостей виден из рис. 3. Обращает внимание корреляция между структурой свежего осадка гидроксида никеля (II), проявляющейся в величине коэффициента фильтрации, и электрохимическими свойствами оксигидроксида никеля (III). Видно, что точка эквивалентного режима разделяет все свойства гидроксидов никеля на две резко отличающиеся группы.

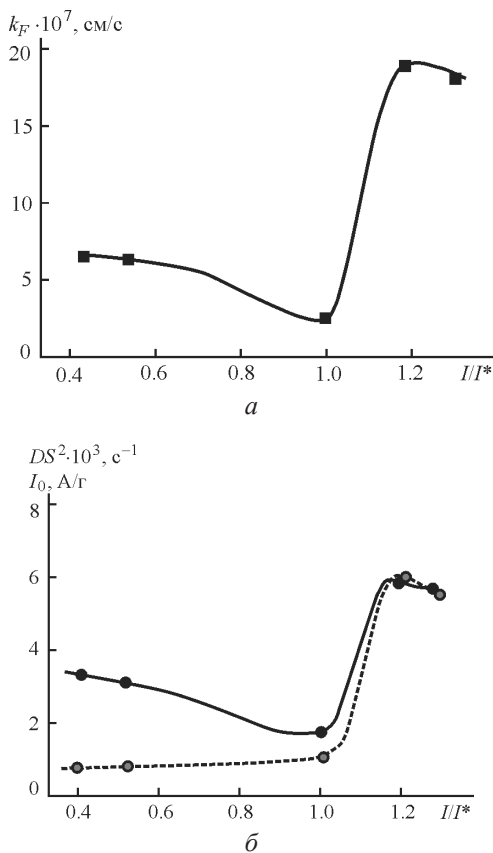


Рис. 3. Зависимость коэффициента фильтрации осадка $Ni(OH)_2$ (а), условной плотности тока обмена I_0 и критерия структурной активности DS^2 (б) оксигидроксида никеля (III) $NiOOH$ от режима синтеза $Ni(OH)_2$.

В доэквивалентных режимах синтеза ($I_K / I_K^* < 1$) образуются осадки коллоидного типа, плохо коагулирующие, фильтрующиеся при повышенных давлениях. У осадков, полученных в послеэквивалентных режимах ($I_K / I_K^* > 1$), т.е. при наличии избыточной щёлочи в растворе, коэффициент фильтрации возрастает более чем на порядок.

Как было показано в [6], методом циклической вольтамперометрии можно определить две кинетические характеристики оксигидроксида никеля (III) $NiOOH$ в зарядно-разрядных процессах.

Первая – плотность тока обмена в расчёте на единицу массы активного вещества I_0 , А/г. Применительно к твердофазному процессу в системе $NiOOH/Ni(OH)_2$ это условная величина, так как параметры уравнения Фольмера, использованного в [5, 6] в качестве удобной кинетической модели, не соответствуют истинному механизму процесса. В жидкофазных реакциях уравнение Фольмера отражает известные энергетические эффекты переноса электрона через границу раздела электрод-электролит. Однако в системе $NiOOH/Ni(OH)_2$ через границу раздела фаз переходит протон, поэтому уравнение Фольмера становится только удобной аппроксимационной формулой, и численные значения I_0 зависят от выбора констант, входящих в показатели экспонент уравнения. Такие условные значения I_0 представляют ограниченный интерес только как наглядный и понятный критерий сравнительной оценки активных веществ, характеризующий сопротивление стадии переноса заряда (протона) через границу раздела твердой фазы с электролитом.

Вторая кинетическая характеристика вещества – параметр структурной активности DS^2 [7], представляет собой произведение значений параметров, которые зависят от структуры активного вещества на двух уровнях. Коэффициент диффузии D зависит от микроструктуры кристаллической решетки – чем она более дефектна, тем больше и скорость диффузии протонов. Внутренняя удельная поверхность пористого электрода, изготовленного из определенного порошкового материала, обратно пропорциональна радиусу частицы, $S \cong 1/r$, т.е. определяется макроскопическим строением пористого материала. В целом же критерий структурной активности DS^2 характеризует общую эффективную диффузионную проницаемость материала. Она, в свою очередь, определяет величину концентрационной поляризации и способность пористого электрода к быстрым зарядам и разрядам.

Как видно из рис. 3, б, зависимости обоих критериев (кинетической и структурной активности NiOOH) от режима синтеза гидроксида никеля (II) **очень хорошо коррелируют между собой**. Этот факт отражает то обстоятельство, что оба критерия связаны с одним и тем же свойством активного материала – с подвижностью протона внутри отдельных макрочастиц порошка. Можно заметить, что материалы, синтезированные в послеэквивалентной области, обладают существенно лучшими кинетическими характеристиками. Это, по-видимому, связано с тем, что в щелочном растворе в состав гидроксида никеля включаются ионы гидроксила и молекулы воды, а это и обуславливает более высокую проницаемость по отношению к протонам. Качественно такое заключение можно было бы сделать и по виду вольтамперограмм – токи катодных и анодных пиков заметно больше на электродах, изготовленных из «послеэквивалентного» гидроксида никеля (II) (рис. 4, б).

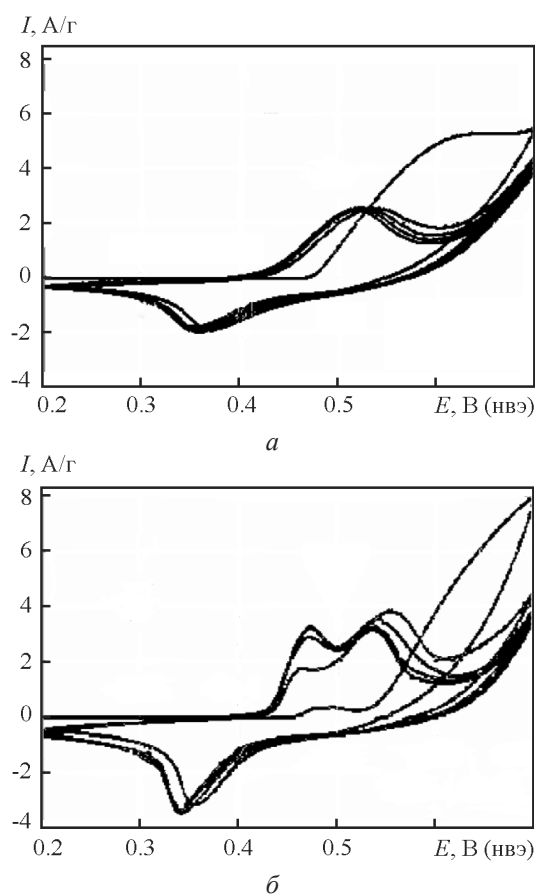


Рис. 4. Потенциодинамические кривые электродов, изготовленных из гидроксида никеля (II), синтезированного в режимах $I/I^* = 0.43$ (а) и $I/I^* = 1.31$ (б). Скорость развёртки потенциала 5 мВ/с

Характерно, что на ВА-граммах таких электродов наблюдается второй анодный пик при более положительных потенциалах $\sim 0.47-0.49$ В. Наличие двух пиков указывает на то, что при анодном окислении гидроксида никеля (II) **образуется система с двумя несмешивающимися фазами**, которые образуются при разных потенциалах и представляют собой, по-видимому, α ($3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и β модификации гидроксида никеля (II) **в соответствии со схемой Бодэ** [8]. В катодной области пик не раздваивается, т.е. кинетические характеристики восстановления обеих фаз не различаются. Так как положительный пик наблюдается в активном веществе, синтезированном в щелочной среде, он соответствует, вероятно, образованию α -фазы, содержащей межслоевую воду.

Высказанные соображения подтверждаются и данными рентгенофазового анализа различных материалов (рис. 5). На дифрактограмме промышленного гидроксида никеля аморфный фон незначительный, структура характеризуется высокой степенью кристалличности и имеет структуру β -фазы. В отличие от этого на всех дифрактограммах образцов гидроксида никеля (II), **полученного методом электрохимического синтеза**, имеется высокий нелинейный фон, указывающий на большую концентрацию аморфных фаз. При этом степень кристалличности, характеризуемая высотой и шириной пиков, намного выше у образца, синтезированного при относительном токе 1.33.

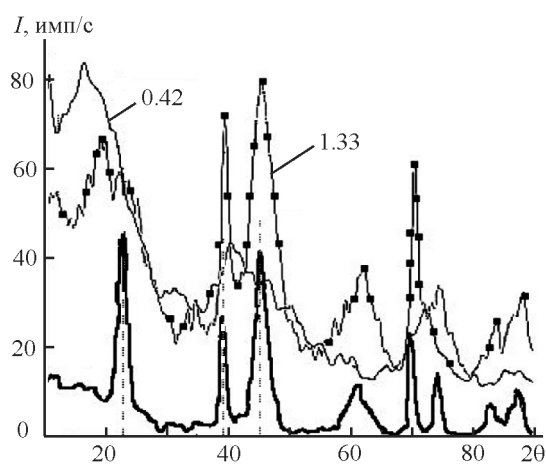


Рис. 5. Дифрактограммы в Co-излучении образцов гидроксида никеля-2. Числа на графиках – значения относительного тока в процессе синтеза. Выделенный толстой линией график – дифрактограмма товарного продукта фирмы «Богемия»

Согласно [9] пик по углу отражения 12° на дифрактограммах в Cu/Co-излучении соответствует α -фазе, а при углах 22 , 39 и 45° (вертикальные пунктирные линии на рис. 5) соответствует β -фазе. Как видно из дифрактограмм, в обоих материалах, синтезированных электрохимическим методом, первый пик смещён в сторону меньших углов отражения. Это даёт основание предположить, что в кристаллическую структуру β -фазы также включаются молекулы воды, что вызывает увеличение межплоскостного расстояния и соответствующее смещение угла отражения от плоскости 001. Можно считать, что в материале, синтезированном в режиме $I/I^* = 0.31$, обе кристаллические структуры образуют некоторую промежуточную фазу. На атомарном уровне в дифрактограмме эти структуры различаются, но на ВА-грамме дают один общий сигнал. При электрохимическом синтезе в режиме $I/I^* = 1.33$ обе структуры кристаллизуются отдельно в двухфазной форме, что и обнаруживается по расщеплению анодного пика на вольтамперограммах. Можно добавить к сказанному, что в промежуточных режимах слабое расщепление

анодного пика обнаруживается на ВА-граммах уже в режиме $I/I^* \sim 1$ [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошель Н. Д., Малышев В. В. // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 4. С. 202–208.
2. Волынский В. В., Лопашев А. В., Казаринов И. А., Цымбаленко Е. В., Колесников И. В. // Электрохим. энергетика. 2004. Т. 4, № 4. С. 179–194.
3. Кошель Н. Д., Малышев В. В., Курлук В. В. // Вопросы химии и химической технологии. 2011. № 4 (1). С. 271–274.
4. Вассерман И. М. // Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1980. 280с.
5. Koshel' N. D., Kostyrya M. V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2011. Vol. 47, № 5. P. 408–412.
6. Кошель Н. Д., Костыря М. В. // Вопросы химии и химической технологии. 2011. № 4 (1). С. 269–272.
7. Кошель Н. Д., Коток В. А. // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 2. С. 91–96.
8. Srinivasan V., Cornilsen B. C., Weidner J. W. // J. Solid State Electrochem. 2005. Vol. 9. P. 61–76.
9. Ramesh T. N., Vishnu Kamath. // Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences. 2008. Vol. 31, № 2. P. 169–172.
10. Liu B., Wang X. Y., Yuan H. T., Zhang Y. S., Song D. Y., Zhou Z. X. // J. Applied Electrochem. 1999. Vol. 29. P. 855–860.