

УДК 628.337+621.355.8+661.873.23+66.087.7

© В.Л. Коваленко, В.А. Коток

СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА НИТРАТА НИКЕЛЯ В ЩЕЛЕВОМ ДИАФРАГМЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРЕ

Показана возможность синтеза гидроксида никеля в щелевом диафрагменном электролизере при подаче в катодное пространство нитрата никеля. Выявлено, что синтез возможен при низких плотностях тока (4-6 А/дм²) из-за перегрева католита. Изучение синтезированных образцов выявило, что они представляют из себя низкокристаллический α -Ni(OH)₂ с некоторым количеством β -Ni(OH)₂. Методом циклической вольтамперометрии показаны высокие электрохимические характеристики синтезированных образцов. Указано на необходимость проведения дальнейших исследований для внедрения предложенного метода.

Показано можливість синтезу гідроксиду нікелю в щілинному діафрагмовому електролізері при подачі в катодний простір розчину нітрату нікелю. Виявлено, що синтез можливий при низьких густинах струму (4-6 А/дм²) через перегрів католіту. Вивчення синтезованих зразків виявило, що вони представляють із себе низкокристалічний α -Ni(OH)₂ з деякою кількістю β -Ni(OH)₂. Методом циклічної вольтамперометрії показані високі електрохімічні характеристики синтезованих зразків. Зазначено необхідність проведення подальших досліджень для впровадження запропонованого методу.

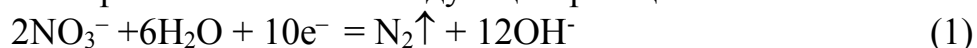
It was shown the possibility of nickel hydroxide synthesis in slit diaphragm electrolyzer under flowing of nickel nitrate solution to cathode space. This electrochemical synthesis may be carried out under low current density (4-6 A/dm²) due to overheating of the catholite. Investigation of properties of obtained samples was detected that these samples are low-crystall Ni(OH)₂ with some amount of β -Ni(OH)₂. High electrochemical properties of synthesized samples of nickel hydroxide have been shown by cyclic voltammogram method. The need for further research to implement the proposed method was proposed.

Щелочные аккумуляторы с положительным окисноникелевым электродом являются одними из наиболее распространенных в мире вторичных химических источников тока. Они очень перспективны в качестве источников энергии для гибридных автомобилей, электромобилей, в том числе подвижных устройств автономного типа, используемых на различных горнодобывающих предприятиях. Характеристики щелочных аккумуляторов с окисноникелевым электродом определяются характеристиками активного вещества - гидроксида никеля [2]. Существуют различные методы получения гидроксида никеля – химический прямой и обратный синтез, золь-гель метод [3, 4], однако одним из наиболее перспективных методов является электрохимическое получение в щелевом диафрагменном электролизёре (ЩДЭ) [1]. В наших предыдущих работах [1, 5] была изучена зависимость электрохимических свойств гидроксида никеля от условий его получения из растворов сульфата никеля (II). Было показано, что при электрохимическом синтезе в ЩДЭ образуется монофазная структура, содержащая как α -Ni(OH)₂, так и β -Ni(OH)₂, которая является одновременно достаточно стабильной и проявляет высокую электрохимическую активность, в отличии от образцов, полученных химическим способом [6, 7]. Однако нами было высказано предположение, что при

синтезе в ЩДЭ могут быть получены образцы гидроксида никеля с более высокими электрохимическими характеристиками.

Цель исследований. Определение возможности электрохимического получения никель (II) гидроксида в щелевом диафрагменном электролизёре из раствора нитрата никеля и изучение его свойств.

Методика исследований. Для получения гидроксида никеля использовался щелевой диафрагменный электролизер (ЩДЭ), состоящий из катодного и анодного полуэлементов, диафрагмы с малой протекатьемостью типа Dogramik, и двух резиновых прокладок, формирующих приэлектродные пространства. В анодное пространство ЩДЭ подавался раствор NaOH с концентрацией 25 г/л, в катодное пространство – раствор Ni(NO₃)₂ концентрацией Ni²⁺ 12.7 г/л. Растворы подавались с помощью перистальтических насосов НП-1М. Получение гидроксида велось в гальваностатическом режиме при плотностях тока 4 – 12 А/дм². На катоде наиболее вероятно образование OH⁻ по следующим реакциям:



Катодно генерируемые OH⁻ ионы в объеме реагировали с ионами Ni²⁺ с образованием гидроксида. Полученный осадок частично выносился из аппарата и сразу отфильтровывался от маточного раствора с помощью вакуум-фильтра, а частично осаждался на поверхности катода. На аноде происходило подкисление раствора.

Все синтезированные образцы проходили последующую обработку по схеме:

первая сушка (80 °С) → размол → рассев на сите 71 мкм → отмывка от растворимых солей в дистиллированной воде в течении суток → фильтрация и вторая сушка.

Структура образцов изучалась при помощи снятия рентгеновских дифрактограмм с помощью автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (в Co K α -излучении). Электрохимические свойства изучались при помощи циклической вольтамперометрии в ячейке ЯСЭ-2 на потенциостате ПИ-50-1. Рабочий электрод: основа – никелевая сетка на никелевой фольге; активная масса – 74 % гидроксида, 16 % графита, 10 % ПТФЭ. Электролит – 4,5 М КОН. Скорость развертки 1 мВ/с. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный.

Обсуждение результатов. В первую очередь необходимо отметить, что при попытке получить гидроксид никеля в ЩДЭ из раствора нитрата никеля при плотностях тока 8-12 А/дм² (оптимальных для получения из сульфатных растворов[5]) наблюдался значительный перегрев католита вплоть до закипания. Это может быть объяснено значительным отличием ΔH реакций (1-2) по сравнению с ΔH реакции (3). Поэтому получение гидроксида никеля в ЩДЭ из раствора нитрата никеля проводили при плотности тока 4 и 6 А/дм². При этом значительное количество гидроксида никеля осаждалось на катод и оставалось внутри ЩДЭ, что является существенным недостатком.

В таблице 1 показана маркировка полученных образцов гидроксида никеля.

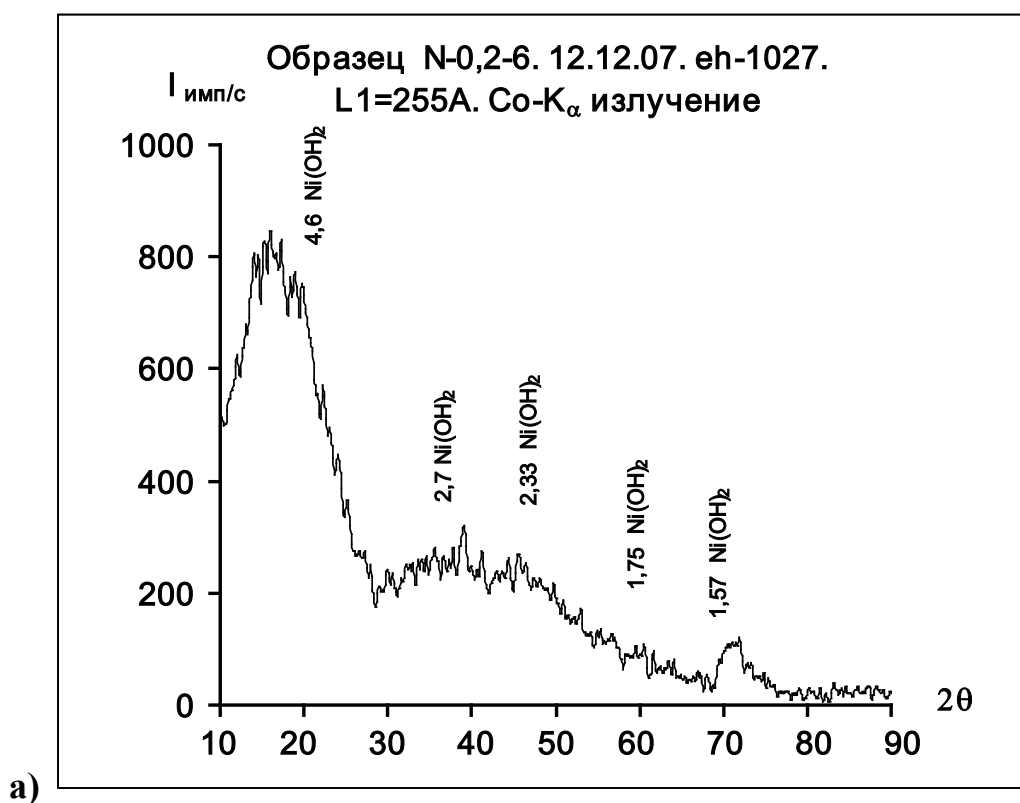
Таблиця 1

Маркировка образцов гидроксида никеля

Маркировка	N-0,2-4Э	N-0,2-6	N-0,4-6	N-0,4-6Э
Плотность тока, А/дм ²	4	6	6	6
Скорость протока католита, л/ч	0,2	0,2	0,4	0,4
Примечание	снят с электрода	Отфильтрован	Отфильтрован	снят с электрода

Структура образцов.

Дифрактограммы образцов N-0,2-6 (рис. 1 а) и N-0,4-6 (рис. 1 б) показывают, что образцы представляют из себя низкокристаллический α -Ni(OH)₂. Этот вывод подтверждает литературные данные о формировании преимущественно α -Ni(OH)₂ из растворов нитрата никеля. Возможно, в образцах N-0,2-6 и N-0,4-6 содержится некоторое количество рентгеноаморфного β -Ni(OH)₂, о чём говорит уширение первого пика. В тоже время для образцов гидроксида, снятых с электрода N-0,2-4Э (рис. 2 а) и N-0,4-6Э (рис. 2 б) заметно увеличение содержания β -Ni(OH)₂ (появляются пики β фазы), помимо этого увеличивается кристалличность. Это, по-видимому, связано с дополнительным прогревом Ni(OH)₂, оставшегося в аппарате, и следовательно его старением.



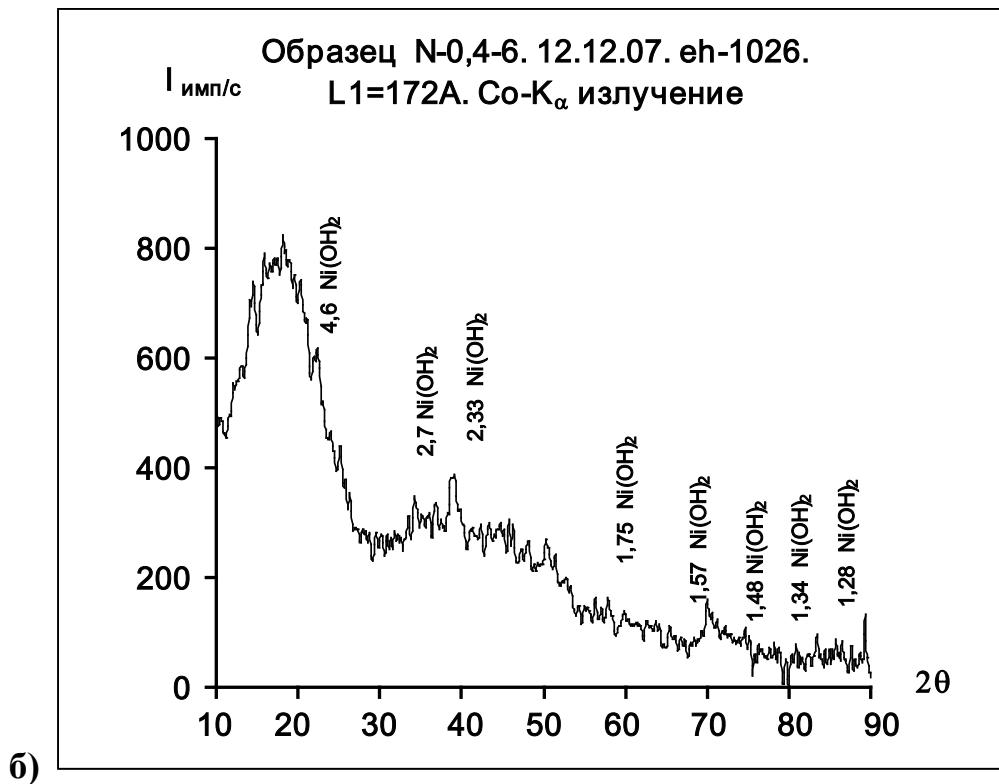
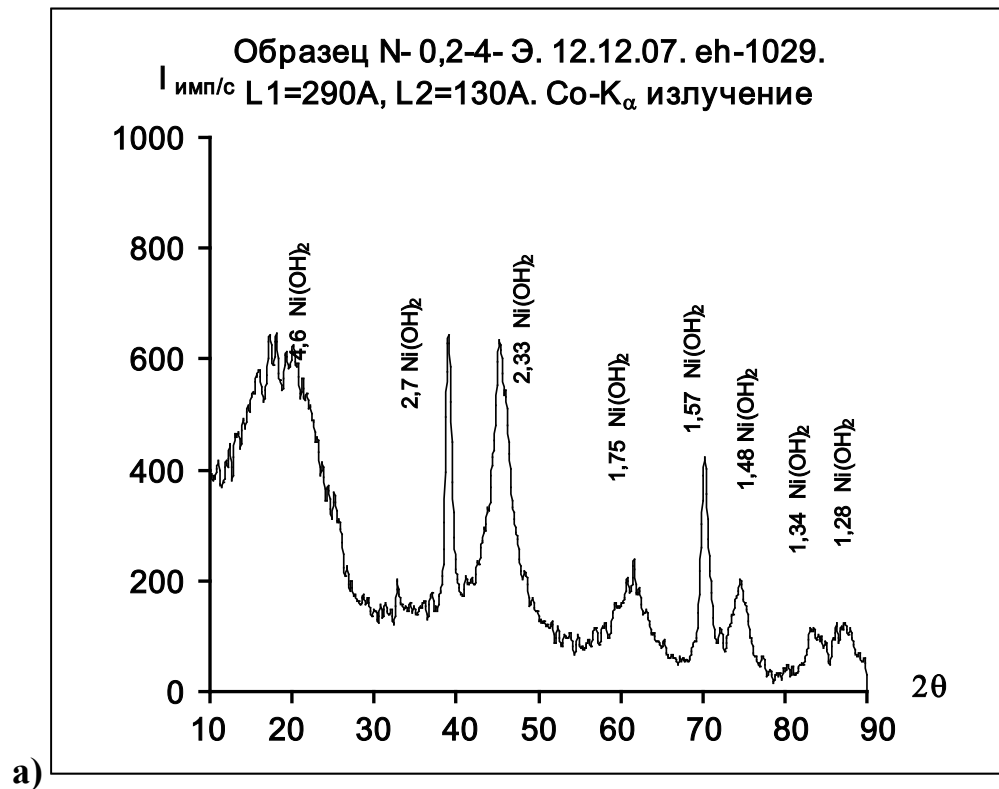


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: а) N-0,2-6; б) N-0,4-6



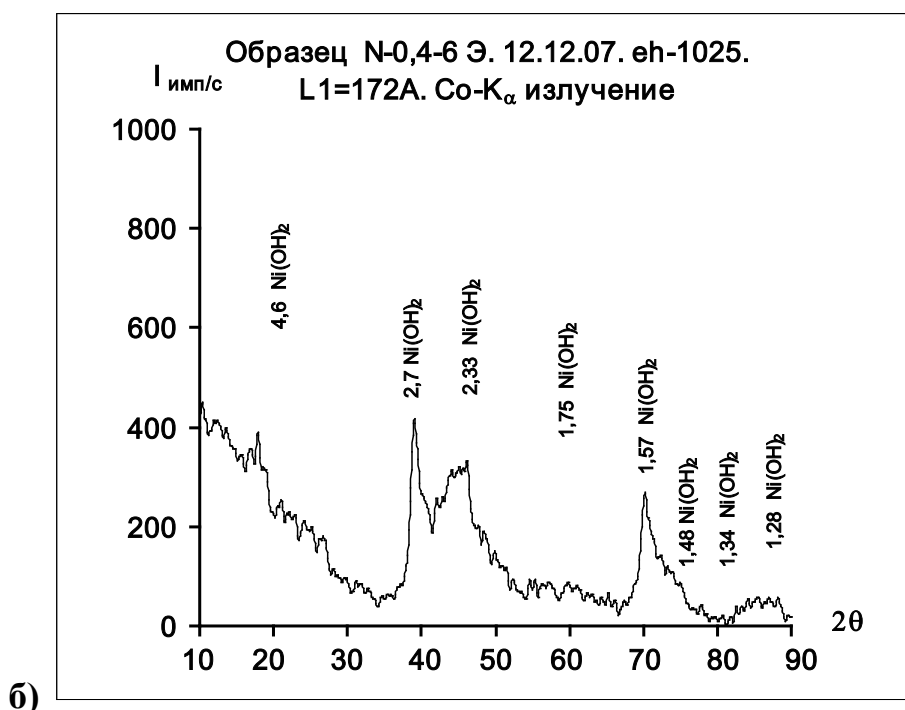
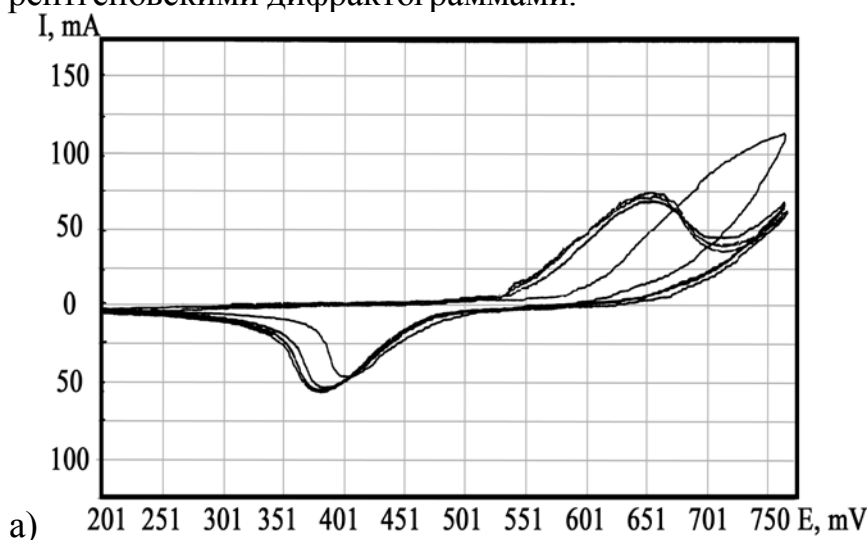


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: а) N-0,2-4Э; б) N-0,4-6Э

Электрохимические свойства образцов.

Циклические вольтамперограммы всех образцов имеют подобный характер, соответствующий α -Ni(OH)₂. На циклических кривых наблюдается первый зарядный пик. Однако для образцов, полученных при более низкой скорости потока (N-0,2-4Э и N-0,2-6) первый зарядный пик слабо выражен (рис. 3 а, б), в тоже время как первый катодный пик четко выражен и характеризуется значительным током. Это указывает на преимущественно химический характер окисления гидроксида никеля при первом заряде, что характерно для β -Ni(OH)₂. Наличие β -Ni(OH)₂ подтверждается рентгеновскими дифрактограммами.



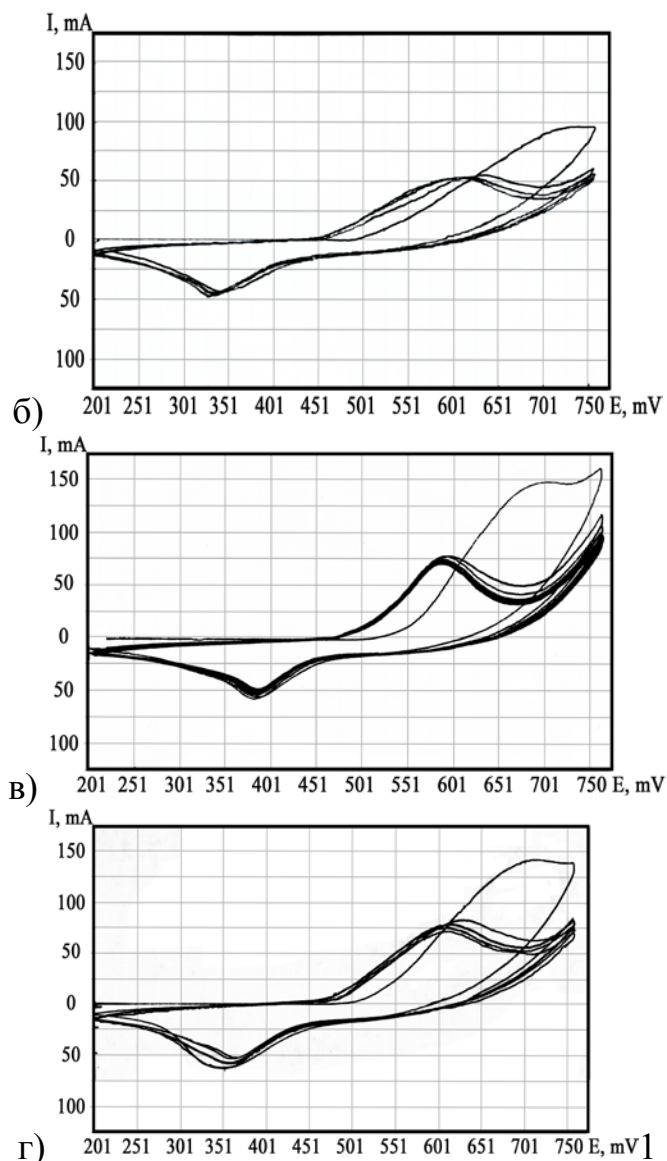


Рис. 3. Вольтамперограммы образцов: а) N-0,2-4Э; б) N-0,2-6;
в) N-0,4-6; г) N-0,4-6Э

Для образцов, полученных при более высокой скорости потока (N-0,4-6 (рис. 3 в) и N-0,4-6Э (рис. 3 г)) характерен более выраженный первый зарядный пик, что указывает на значительный вклад электрохимического процесса в первичное окисление гидроксида никеля, что характерно для α -Ni(OH)₂. Эти данные коррелируют с рентгенограммами образцов, указывающих на преобладание рентгеноаморфного α -гидроксида никеля. На втором и последующих циклах для всех образцов наблюдаются стабильность катодных пиков, что указывает на хорошую прорабатываемость материала, высокая обратимость и высокая поляризация выделения кислорода. Приведенные данные указывают на высокую электрохимическую активность полученных α -подобных образцов Ni(OH)₂.

Выводы:

1. Проведен электрохимический синтез гидроксида никеля в щелевом диафрагменном электролизере из раствора нитрата никеля. Изучены характеристики полученных образцов.

2. Показано, что синтез $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в ЩДЭ из раствора нитрата никеля с концентрацией Ni^{2+} 12.7 г/л возможен при низких плотностях тока (4-6 А/дм²) из-за перегрева католита вплоть до закипания. Отмечено, что значительное количество гидроксида никеля оставалось внутри электролизера, что является недостатком.

3. Изучение характеристик образцов показало, что они представляют из себя низкокristаллический α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с некоторым количеством низкокristаллического β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При этом количество бета-формы и кристалличность возрастают при снижении скорости протока и увеличении плотности тока. Методом циклической вольтамперометрии показана высокая электрохимическая активность образцов и стабильность при циклировании.

4. Показана перспективность образцов, полученных электрохимическим синтезом из раствора нитрата никеля в щелевом диафрагменном электролизере для использования в щелочных аккумуляторах. Однако, при использованных условиях синтеза (концентрация ионов никеля, скорость протока, плотность тока) процесс не может быть внедрен из-за тепловой нестабильности и сложности обеспечения непрерывности. Для устранения этого необходимы дальнейшие исследования.

Список літератури

1. Коваленко В.Л. Получение гидроксида никеля как активного вещества щелочных аккумуляторов в щелевом диафрагменном электролизёре / Коток В.А., Пиниэлле И.Д., Кошель Н.Д., Приймак В.В. // Вестник национального технического университета “ХПИ”. - Харьков. – 16, 2005. - с. 76-79.
2. Chen. J. Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries / Brandhurst D. H., Dou S. X., Zin H. K. // Journal of The Electrochemical Society – 1999. – 146, № 10. – p. 3606 – 3612.
3. Hevanandapt. Synthesis of nonosited α – nickel hydroxide by a sonochemical method. / Kolytyn Yu., Gedanken A // Nano Lett. - № 5, 2001. - с. 263 – 266
4. Jayashree R.S. Factors governing the electrochemical synthesis of α -nickel (II) hydroxide / Jayashree R.S., Vishnu Kamath P. // Journal of Applied Electrochemistry – 1999, №29. – p. 449-454.
5. Kotok V.A. Electrochemical obtaining of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ from sulphate solution by flowing slit diaphragm electrolyzer. / Kotok V.A., Kovalenko V.L., Malishev V.V. // RSE-SEE: 1st regional symposium on electrochemistry of South-East Europe. Book of abstracts. – Rovinj, Croatia. – 2008. – p. 201-203.
6. Van der Ven A. Phase Stability of Nickel Hydroxides and Oxyhydroxides / Van der Ven A., Morgan D., Meng Y. S., Ceder G. // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – № 153 (2). – p. A210-A215.
7. Wang Xianyou Electrochemical study of nanostructured multiphase nickel hydroxide / Wang Xianyou, Sebastian P.J., Millan Ari-Carman, Parkhutik P.V., Gamboa S.A. // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. – 2005. - № 8. – p. 101-108.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Мещеряковим Л.І.
Надійшла до редакції 27.01.2015*