

УДК 546.74:544.653.2:544.651.1

Ф.Д. Манилевич, Л.Ф. Козин

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНОДНОЙ ИОНИЗАЦИИ НИКЕЛЯ
В ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОМ ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ**

Приведены результаты исследования кинетики и механизма анодной ионизации никеля в насыщенном растворе хлорида лития с помощью методов ВДЭ и ВДЭК. Показано, что ионизация никеля происходит по многостадийному и разветвленному механизму, включающему адсорбцию анионов раствора на поверхности электрода, последовательный перенос электронов через границу раздела электрод/электролит с образованием промежуточного продукта $NiA_{адс}$, а также диспропорционирование ионов Ni^{2+} , входящих в состав промежуточного продукта. Конечными продуктами ионизации никеля являются ионы Ni^{2+} и мелкодисперсный никель, ток окисления которого зарегистрирован на кольцевом электроде ВДЭК.

Анализ публикаций, посвященных исследованию кинетики и механизма анодной ионизации никеля, свидетельствует о том, что в настоящее время общепризнанным является представление об анодной ионизации никеля как о многостадийном процессе [1—8]. Считается, что электродный процесс на никелевом аноде наряду со стадиями последовательного переноса двух электронов через границу раздела электрод/электролит включает стадии адсорбции–десорбции на поверхности электрода анионов раствора [1—3] и промежуточных продуктов электродного процесса [1—6], а также стадию диспропорционирования неустойчивых ионов никеля с промежуточной степенью окисления $1+$ [7, 8]. Сложность процесса, протекающего на никелевом аноде, обуславливает большое разнообразие как экспериментальных данных о кинетике этого процесса, так и объяснений этих данных и предложенных механизмов анодной ионизации никеля.

Теоретический анализ, выполненный в работах [3, 9], показал, что кинетические параметры электродного процесса на никелевом аноде определяются соотношением скоростей его отдельных стадий, которые, в свою очередь, зависят от условий протекания процесса (потенциал электрода, температура, pH и состав раствора, способ подготовки поверхности электрода и др.). В связи с этим, при изменении условий электродного процесса измеряемые значения тафельных наклонов стационарных анодных поляризационных кривых никеля изменяются от 30 до 120 мВ/дек [3]. При этом скорость анодной ионизации никеля может определяться скоростью стадии переноса че-

рез границу раздела электрод/электролит как первого [3, 5], так и второго [2—4] электрона, а также скоростью других стадий [2, 7]. Порядки электродной реакции по отдельным участникам электродного процесса также могут существенно изменяться вплоть до изменения знака порядка на противоположный [2, 5, 6]. Поэтому для изучения кинетики и механизма анодной ионизации никеля в каждом конкретном условиях этого процесса необходимы отдельные исследования.

Для электрохимического рафинирования никеля до высокой чистоты нами разработан галогенидный электролит, основным компонентом которого является хлорид никеля. Поэтому цель настоящей работы — изучение кинетики и механизма анодной ионизации электролитического никеля, используемого при рафинировании в качестве чернового металла, в хлоридном растворе. При выполнении исследования применяли методы вращающегося дискового электрода (ВДЭ) [10] и вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) [11]. В частности, с помощью метода ВДЭК предполагалось зарегистрировать неустойчивые ионы Ni^{1+} , которые, как отмечено выше, могут образовываться при анодной ионизации никеля.

Известно [12], что время существования неустойчивых ионов металлов возрастает при уменьшении активности воды, поскольку такие ионы окисляются водой до более устойчивых степеней окисления. Снизить активность воды можно, увеличив концентрацию электролита. Согласно работе [13], растворимость безводного хлорида лития в 1 л воды при 20 °С составляет 785 г, что со-

© Ф.Д. Манилевич, Л.Ф. Козин, 2006

ответствует 18.5 моль LiCl, в то время как растворимость безводного хлорида никеля при той же температуре составляет 610 г, что соответствует только 4.7 моль. Поэтому настоящее исследование выполнили в насыщенном растворе хлорида лития. Как следует из литературных данных [1—6], порядок реакции анодной ионизации никеля по ионам Ni^{2+} равен нулю, поэтому замена в рабочем растворе ионов никеля на ионы лития не должна приводить к изменению механизма анодной ионизации никеля.

Для определения кинетических характеристик анодной ионизации никеля в насыщенном растворе LiCl были сняты анодные поляризационные кривые на никелевом ВДЭ. Для обнаружения промежуточных ионов Ni^+ , образующихся при анодной ионизации никеля, снимали анодные поляризационные кривые на платиновом кольцевом электроде ВДЭК в ходе гальваностатического растворения никеля на дисковом электроде ВДЭК. Использовали установку ВДЭК системы ИЭЛАН [10]. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и двухкоординатного компенсационного прибора ЛКД4-003. Для определения омической составляющей измеренных потенциалов поляризованного рабочего электрода использовали коммутаторный метод с периодическим прерыванием тока. При этом хронопотенциограммы регистрировали на экране осциллографа С1-83. В цепь никелевого дискового электрода ВДЭК были включены также батарея щелочных кадмий-никелевых аккумуляторов КН-45, магазин сопротивлений Р33 и миллиамперметр М253. Потенциалы электродов измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Использовали термостатируемую электрохимическую ячейку с гидрозатвором. Дисковые электроды ВДЭ и ВДЭК были изготовлены из электролитического никеля Н-1у (ГОСТ 849-79), площадь рабочей поверхности обоих дисковых электродов составляла 0.2 см². Ширина платинового кольца ВДЭК равнялась 1 мм, а заполненный фторопластом зазор между дисковым и кольцевым электродом составлял 0.25 мм. Коэффициент эффективности такого ВДЭК, определенный по его геометрическим параметрам, равнялся 0.43 [17]. Корпуса ВДЭ и ВДЭК были изготовлены из фторопласта. Электроды были впрессованы в корпус. Перед измерениями рабочие поверхности электродов механически полировали до зеркального блеска и обезжиривали в этиловом спирте. Вспомогательными электродами являлись плати-

новые пластины. Для приготовления рабочего раствора использовали LiCl квалификации х.ч. и дважды перегнанную в кварцевом аппарате воду. Деаэрацию рабочего раствора проводили очищенным азотом, температуру раствора поддерживали с помощью термостата У-4, значение его рН измеряли с помощью иономера ЭВ-74.

На рис. 1 приведены потенциодинамические (2 мВ/с) анодные поляризационные кривые, полученные на никелевом ВДЭ в насыщенном растворе хлорида лития (рН 4.00 ± 0.05) при темпе-

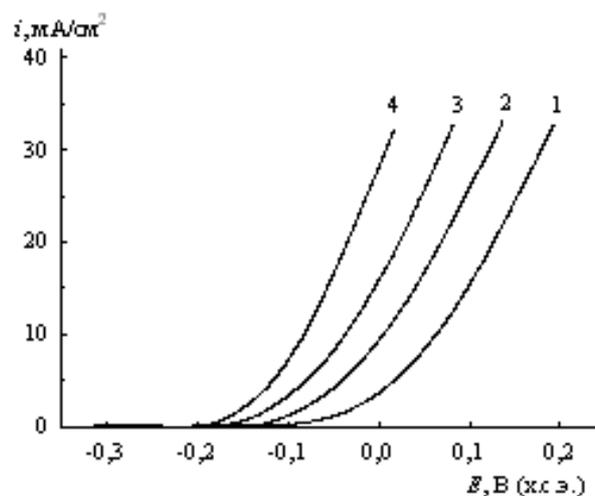


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые никелевого ВДЭ ($\omega = 100.5 \text{ с}^{-1}$), снятые в насыщенном растворе LiCl при температурах, °С: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80.

ратурах 20, 40, 60 и 80 °С и скорости вращения электрода 100.5 с^{-1} . Видно, что в рассмотренной области плотностей тока происходит активное растворение никеля, хотя, как показали эксперименты, при дальнейшей поляризации никелевого ВДЭ ($>75 \text{ mA/cm}^2$) наступает его анодная пассивация. Видно также, что анодная поляризация на никеле уменьшается при увеличении температуры. Увеличение скорости вращения электрода от 100.5 до 235.5 с^{-1} при температуре 20 °С не привело к увеличению скорости ионизации, что свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений в рассмотренной области плотностей тока.

На рис. 2 полученные поляризационные кривые никелевого ВДЭ представлены в полулогарифмических (тафельных) координатах. Наклоны тафельных участков поляризационных кривых при использованных температурах составляют 90—102 мВ, что можно объяснить, предположив следующий многостадийный механизм анодной ионизации никеля:

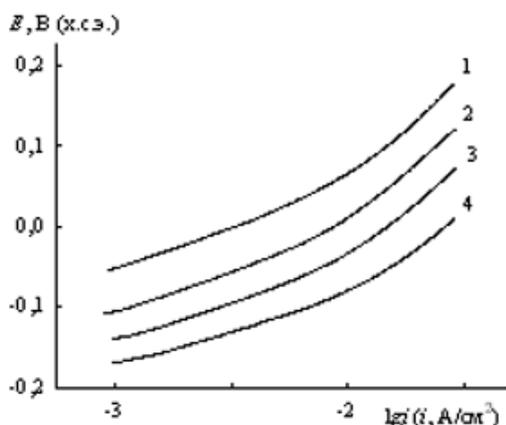
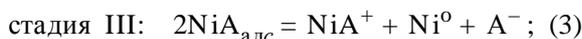
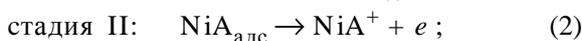
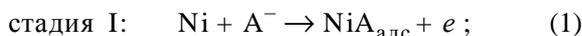


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, снятые на никелевом ВДЭ ($\omega = 100.5 \text{ c}^{-1}$) в насыщенном растворе LiCl при температурах, °C: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80, в полулогарифмических координатах.



где A^- — анионы электролита (OH^- или Cl^-). В соответствии с общепринятыми представлениями [3, 6] о механизме анодной ионизации металлов подгруппы железа, OH^- -ионы образуются на поверхности анода в результате диссоциации адсорбированных молекул воды и участвуют в конкурентной адсорбции наряду с Cl^- -ионами. Поскольку оба аниона способны специфически адсорбироваться на поверхности никеля, то имеет место их хемосорбция, которой способствует положительный заряд поверхности никелевого анода. Потенциал нулевого заряда никеля при pH 4.00 ± 0.05 и температуре 20°C составляет около -0.30 В (отн. н.в.э.) [14], а стационарный потенциал неполяризованного никелевого электрода в использованном растворе при температуре 20°C равен -0.019 В (отн. н.в.э.). Порядки электродной реакции по обоим анионам в аналогичных растворах положительные [1, 2, 4].

Согласно уравнению (1), отщепление первого электрона от поверхностных атомов никеля облегчается в результате адсорбции на поверхности анода анионов электролита и приводит к образованию адсорбированного промежуточного продукта $\text{NiA}_{\text{адс}}$. Дальнейшее превращение частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ может происходить как по реакции электрохимического окисления (2), так и по реакции диспропорционирования (3). В результате от-

щепления второго электрона от частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ по реакции (2) образуются частицы NiA^+ , которые испытывают сильное отталкивание от положительно заряженной поверхности никелевого анода и быстро десорбируются. В результате диспропорционирования ионов Ni^+ , входящих в состав промежуточного продукта $\text{NiA}_{\text{адс}}$, по реакции (3) образуются частицы NiA^+ и элементный никель. Уравнение (4) отражает быструю диссоциацию частиц NiA^+ в растворе. Наиболее медленной (скоростьюопределяющей) стадией электродного процесса может быть как стадия отщепления первого электрона от поверхностных атомов никеля (уравнение (1)), так и стадия отщепления второго электрона от ионов Ni^+ , входящих в состав промежуточного продукта $\text{NiA}_{\text{адс}}$ (уравнение (2)). При замедленности стадии I и использовании изотермы Ленгмюра для описания адсорбции частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ скорость электродного процесса описывается кинетическим уравнением прямой реакции этой стадии, имеющим следующий вид:

$$i_a = i_I = k_I(1-\theta)a_{\text{A}^-} \cdot \exp\left(\frac{\beta_I FE}{RT}\right), \quad (5)$$

где k — константа скорости; θ — степень заполнения поверхности электрода частицами $\text{NiA}_{\text{адс}}$; a_{A^-} — активность анионов; β — коэффициент переноса элементарного акта отщепления электрона; E — потенциал электрода. Другие символы имеют общепринятые значения, нижний индекс возле символов указывает номер стадии.

Согласно уравнению (5), наклон тафельевых участков поляризационных кривых ионизации никеля составляет $\frac{2.303RT}{\beta_I F}$, что в исследованном температурном диапазоне равно экспериментальным значениям при $\beta_I = 0.65\text{—}0.69$.

Если же предположить, что скорость анодной ионизации никеля определяется скоростью стадии II, а стадию I рассматривать как равновесную, то скорость электродного процесса будет описываться кинетическим уравнением прямой реакции стадии II, которое при использовании для описания адсорбции частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ изотермы Темкина имеет следующий вид:

$$i_a = i_{II} = k_{II}\theta \cdot \exp\left(\frac{\beta_{II} FE}{RT}\right) \cdot \exp[\delta_{II} f(\theta)], \quad (6)$$

где δ — коэффициент, имеющий значение фактора симметрии в адсорбционном процессе ($0 < \delta < 1$); $f(\theta)$ — некоторая функция, характеризующая изменение свободной энергии адсорбции при изменении θ . При этом скорости прямой

и обратной реакцией стадии I выражаются следующими кинетическими уравнениями:

$$i_1 = k_1(1-\theta)a_{A^-} \exp\left(\frac{\beta_1 FE}{RT}\right) \exp[-\delta_1 f(\theta)]; \quad (7)$$

$$i_{-1} = k_{-1}\theta \exp\left[-\frac{(1-\beta_1)FE}{RT}\right] \exp[(1-\delta_1)f(\theta)]. \quad (8)$$

Хемосорбция рассматривается как активированный процесс ($\delta \neq 1$), поскольку ее энергия активации значительна. Изотерма Ленгмюра применима для описания адсорбции промежуточных частиц электродного процесса при $\theta < 0.2$ и $\theta > 0.8$, а изотерма Темкина — при $0.2 \leq \theta \leq 0.8$ [15]. При величинах θ , близких к 0.2 или 0.8, для описания адсорбции могут применяться обе изотермы.

Как показано нами в работе [16], используя условие равновесия первой стадии ($i_1 = i_{-1}$), и выполнив ряд несложных преобразований, можно получить следующее выражение для $\exp[f(\theta)]$:

$$\exp[f(\theta)] = K_1 a_{A^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right), \quad (9)$$

из которого следует, что при постоянном значении a_{A^-}

$$f(\theta) = \left(\frac{FE}{RT}\right) + C, \quad (10)$$

где C — константа.

Из последнего уравнения видно, что свободная энергия адсорбции, а следовательно, и величина адсорбции (значение θ) зависят от потенциала электрода.

Используя выражение для $\exp[f(\theta)]$, уравнение (6) можно привести к следующему виду:

$$i_a = K\theta a_{A^-}^{\delta_{II}} \exp\left[\frac{(\beta_{II} + \delta_{II})FE}{RT}\right], \quad (11)$$

где $K = k_{II}K_I^{\delta_{II}}$ (K_I — константа равновесия стадии I).

Наклон тафелевых участков поляризационных кривых, согласно полученному кинетическому уравнению, равен:

$$b_a = \frac{2.303RT}{(\beta_{II} + \delta_{II})F}, \quad (12)$$

что согласуется с экспериментальными результатами при условии, что сумма $\beta_{II} + \delta_{II}$ при указанных выше температурах раствора составляет 0.65—0.69.

Таким образом, экспериментальные данные о кинетике анодной ионизации никеля в указанном выше хлоридном растворе согласуются со стадийным механизмом этого процесса. Скорость ионизации может определяться как скоростью от-

рыва первого электрона от поверхностных атомов никеля, так и скоростью отрыва электрона от ионов Ni^+ , входящих в состав промежуточного продукта $NiA_{адс}$. В обоих случаях анодная ионизация никеля происходит с образованием адсорбированных промежуточных частиц $NiA_{адс}$ в которых ионы никеля имеют степень окисления 1+.

Такая степень окисления не характерна для ионов никеля, однако неустойчивые ионы Ni^+ обнаружены, например, при радиолизе водных растворов солей никеля путем регистрации спектра оптического поглощения в ультрафиолетовой области [17—20]. Гидратированные электроны, образующиеся при радиолизе водных растворов, восстанавливают Ni^{2+} -ионы до ионов Ni^+ . Максимум поглощения, отвечающий ионам Ni^+ , находится при длине волны 300 ± 5 нм [17, 20].

Экспериментальное определение значения стандартного электродного потенциала реакции окисления ионов Ni^+ до Ni^{2+} невозможно из-за очень незначительного времени существования ионов Ni^+ в растворе. Нельзя также рассчитать $E^0(Ni^{2+}/Ni^+)$ на основании константы равновесия реакции окисления Ni^+ , равной отношению констант скоростей, соответствующих прямой и обратной реакции. Окисление Ni^+ протекает необратимо, поэтому невозможно определить константу скорости обратной реакции. Можно, однако, констатировать, что поскольку гидратированные электроны восстанавливают Ni^{2+} -ионы до ионов Ni^+ , то значение $E^0(Ni^{2+}/Ni^+)$ положительнее значения $E^0(H_2O/e_{aq}^-)$, составляющего -2.87 В [20]. Приведенное в работе [20] ориентировочное значение стандартного потенциала реакции восстановления ионов Ni^{2+} с образованием аквакомплексов Ni^+ -ионов, рассчитано с помощью приближенного метода и составляет ~ -2.7 В. Сложно, однако, оценить достоверность этого значения $E^0(Ni^{2+}/Ni^+)$ при переходе от аквакомплексов к хлоридным комплексам ионов Ni^+ , которые образуются в использованном нами растворе.

В монографии [12] обобщены имеющиеся данные о стандартных электродных потенциалах реакций окисления многовалентных металлов побочных подгрупп I—V групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева до ионов промежуточной низшей (Me^+) и высшей (Me^{z+}) степеней окисления, а также реакций окисления Me^+ до Me^{z+} . Показано, что потенциалы $E^0(Me^{z+}/Me^+)$ отрицательнее, а потенциалы $E^0(Me^+/Me^0)$ положительнее соответствующих потенциалов $E^0(Me^{z+}/Me^0)$, причем разница между $E^0(Me^{z+}/Me^0)$ и $E^0(Me^+/Me^0)$, как и разница между $E^0(Me^{z+}/Me^+)$

и $E^0(\text{Me}^{z+}/\text{Me}^0)$, не превышает 0.25 В, а разница между $E(\text{Me}^+/\text{Me}^0)$ и $E(\text{Me}^{z+}/\text{Me}^+)$ не превышает 0.5 В. Никель относится к VIII b подгруппе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и, в отличие от указанных выше металлов, является *d*-металлом, поэтому возможно, что величины соотношений между $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+)$, $E^0(\text{Ni}^+/\text{Ni}^0)$ и $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0)$ выходят за пределы соответствующих диапазонов, установленных в работе [12]. Таким образом, в научной литературе пока отсутствует достоверное значение $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^+)$.

В настоящей работе предпринята попытка экспериментального обнаружения Ni^+ -ионов, образующихся при анодной ионизации никеля, с помощью метода ВДЭК. Энергия отрыва первого электрона от атома никеля (потенциал ионизации) составляет менее половины энергии отрыва второго электрона ($I_1=7.63$ В, $I_2=18.15$ В [21]), поэтому предполагалось зарегистрировать волну окисления Ni^+ -ионов до Ni^{2+} на анодных поляризационных кривых, снятых на платиновом кольцевом электроде ВДЭК в ходе анодной ионизации никеля на дисковом электроде.

На рис. 3 приведены анодная поляризационная кривая никелевого дискового электрода ВДЭК и анодные поляризационные кривые платинового кольцевого электрода при отсутствии тока на диске (кривая фона) и при токах на диске 10 и 25 mA/cm^2 . Все кривые получены в насыщенном растворе LiCl при температуре 20 °С, скорости

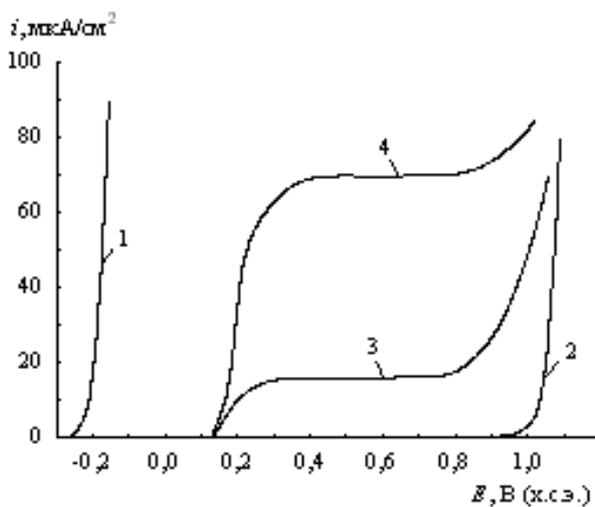


Рис. 3. Анодная поляризационная кривая никелевого дискового электрода (1) и анодные поляризационные кривые платинового кольцевого электрода ВДЭК в насыщенном растворе LiCl при токе на диске, mA/cm^2 : 2 — 0 (кривая фона); 3 — 10; 4 — 25.

поляризации 2 мВ/с и скорости вращения электрода 100.5 s^{-1} . Стационарный потенциал неполяризованного платинового кольцевого электрода при отсутствии тока на никелевом дисковом электроде составил +0.129 В (отн. х.с.э.), а стационарный потенциал неполяризованного никелевого дискового электрода равнялся -0.245 В (отн. х.с.э.). При снятии кривой фона зарегистрирован только ток разложения раствора. На анодных поляризационных кривых кольцевого электрода, снятых при гальваностатическом растворении никеля на дисковом электроде, появляется волна тока, причем предельный ток этой волны возрастает при увеличении тока на диске.

Анодное растворение никеля на дисковом электроде и снятие кривых на кольцевом электроде начинали одновременно. Однако оказалось, что потенциал неполяризованного кольцевого электрода ВДЭК не остается неизменным после подачи анодного тока на никелевый дисковый электрод. Он смещается в отрицательную сторону и через определенное время достигает постоянного значения, практически равного потенциалу неполяризованного никелевого электрода. При разных токах растворения никеля на диске достижение постоянного значения потенциала на кольце происходит тем быстрее, чем больше ток на диске. Такое смещение потенциала неполяризованного кольцевого электрода при растворении никеля на диске свидетельствует о навязывании кольцевому электроду потенциала никеля. По мнению авторов, вызвано это диспропорционированием ионов Ni^+ , образующихся при анодном растворении никеля и входящих в состав промежуточного продукта $\text{NiA}_{\text{адс}}$ (см. реакцию (3)). Одним из продуктов реакции диспропорционирования является элементный никель, который конвективно переносится на поверхность кольцевого электрода и навязывает ему свой потенциал.

В работе [8] на поверхности никеля, анодно растворяемого в серной кислоте при небольших плотностях тока, рентгено- и электронографически обнаружен мелкодисперсный никель с размером частиц менее 10^{-6} см. Авторы этой работы также считают, что такой никель является продуктом реакции диспропорционирования неустойчивых ионов Ni^+ , образующихся при стадийной ионизации никеля. Диспропорционирование Ni^+ -ионов обнаружено также в работах по импульсному радиолизу растворов солей никеля [18]. В работах [22, 23] отмечается, что неустойчивые катионы металлов в промежуточных состояниях окисления диспропорционируют с образова-

нием нейтральных атомов металлов, которые могут образовывать малые гомометаллические кластеры. Последовательное укрупнение последних приводит к образованию субколлоидных и коллоидных частиц металла. Таким образом, можно утверждать, что ионы Ni^+ , входящие в состав промежуточных частиц $NiA_{адс}$, далее окисляются как по электрохимической реакции (2), так и по реакции диспропорционирования (3).

Ионы Ni^+ весьма неустойчивы, что свидетельствует об их высокой реакционной способности и большой энергоемкости. Согласно [24], образование таких неустойчивых промежуточных ионов при ионизации металлов может быть причиной электродного перенапряжения и скорость их образования может определять скорость электродного процесса в целом. Если учесть также, что образующиеся по реакции (1) промежуточные частицы $NiA_{адс}$ расходуются быстро в результате параллельного протекания реакций (2) и (3), то можно сделать вывод, что наиболее вероятной скоростьюопределяющей стадией анодной ионизации никеля является стадия отщепления первого электрона от поверхностных атомов никеля и образования частиц $NiA_{адс}$.

Появление волны анодного тока на поляризационных кривых кольцевого электрода ВДЭК, полученных при гальваностатическом растворении никеля на дисковом электроде, вызвано окислением мелкодисперсного никеля, образующегося на диске и попадающего на поверхность кольца. Нельзя, однако, исключить, что некоторое количество промежуточных частиц $NiA_{адс}$ в соответствии с адсорбционным равновесием переходит в раствор. Возможно также, что часть Ni^+ -ионов успевает достичь поверхности анодно поляризованного кольцевого электрода ВДЭК и окисляется на ней. В этом случае ток, отвечающий волне на поляризационных кривых кольцевого электрода, следует рассматривать как суммарный ток окисления мелкодисперсного никеля и ионов Ni^+ . Разделить эти токи не представляется возможным. Авторы, однако, считают, что основным процессом, протекающим на кольцевом электроде при потенциалах, отвечающих волне анодного тока, является окисление частиц мелкодисперсного никеля, поскольку они во много раз устойчивее в растворе, чем Ni^+ -ионы.

Анодные поляризационные кривые платинового кольцевого электрода ВДЭК повторно снимали при токах на диске 10 и 25 mA/cm^2 , однако перед этим гальваностатически растворяли никель на диске в течение времени, необходимого

для установления стационарного потенциала неполяризованного кольца. Установившиеся значения потенциала неполяризованного кольцевого электрода оказались практически равными потенциалу неполяризованного никелевого электрода. Полученные поляризационные кривые приведены на рис. 4. Максимум, возникающий в начале поляризационных кривых, является результатом растворения мелкодисперсного никеля, образовавшегося при анодном растворении никеля на диске и накопившегося на поверхности кольцевого электрода до начала его поляризации. Характерно, что величина пика на поляризационных кривых не зависит от величины тока на диске. После растворения никеля, накопившегося на поверхности кольцевого электрода, анодный ток на последнем снижается до значения, определяемого скоростью доставки частиц никеля с диска. Поэтому величины предельных токов на соответствующих кривых рис. 3 и 4 практически одинаковы.

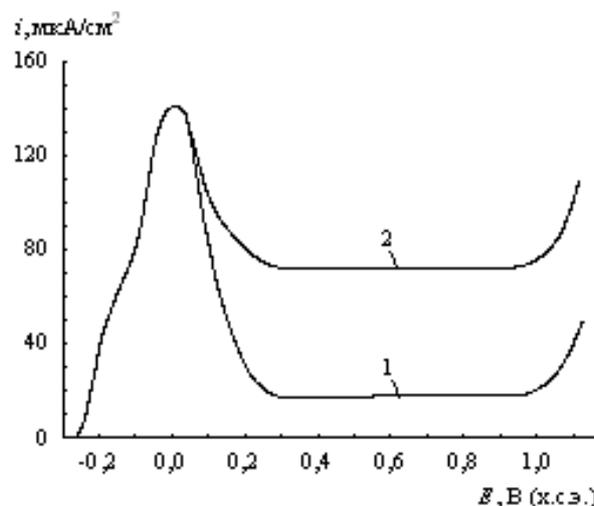


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые, снятые на платиновом кольцевом электроде ВДЭК при токе на никелевом дисковом электроде 10 (1) и 25 mA/cm^2 (2) после предварительного растворения никеля на диске.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что механизм анодной ионизации никеля в высококонцентрированном хлоридном растворе является многостадийным и разветвленным. Он включает адсорбцию анионов раствора на поверхности электрода, в результате которой облегчается отщепление первого электрона от поверхностных атомов никеля и образование промежуточного продукта $NiA_{адс}$, содержащего ион никеля со степенью окисления 1+. Дальнейшее

превращение частиц $\text{NiA}_{\text{адс}}$ происходит как по реакции электрохимического отщепления электрона от ионов Ni^+ , так и по реакции диспропорционирования этих ионов. Конечными продуктами анодной ионизации никеля являются ионы Ni^{2+} и мелкодисперсный никель.

РЕЗЮМЕ. Приведено результати дослідження кінетики та механізму анодної іонізації нікелю в насиченому розчині хлориду літію за допомогою методів ДЕО та ДЕОК. Показано, що іонізація нікелю відбувається за багатостадійним та розгалуженим механізмом, що включає адсорбцію аніонів розчину на поверхні електрода, послідовний перенос електронів через межу поділу електрод / електроліт з утворенням проміжного продукту $\text{NiA}_{\text{адс}}$, а також диспропорціонування йонів Ni^+ , що входять до складу проміжного продукту. Кінцевими продуктами іонізації нікелю є йони Ni^{2+} та дрібнодисперсний нікель, струм окиснення якого зареєстрований на кільцевому електроді ДЕОК.

SUMMARY. The results of the examination of kinetics and mechanism of nickel anodic ionization in saturated lithium chloride solution by means of RDE and RRDE methods are given. It is shown that nickel ionization occurs by multistage and bifurcated mechanism including adsorption of solution anions on electrode surface, consecutive electron transfer through the electrode/electrolyte interface with formation of an intermediate $\text{NiA}_{\text{адс}}$ and disproportionation of Ni^+ ions, being part of the intermediate. The final products of nickel ionization are Ni^{2+} ions and fine nickel, the oxidation current of which has been revealed on a RRDE ring electrode.

1. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. -1973. -9, № 5. -С. 629—634.
2. Bengali A., Nobe Ken // J. Electrochem. Soc. -1979. -126, № 7. -P. 1118—1123.
3. Sabary-Reintjes A. // Electrochim. Acta. -1985. -30, № 3. -P. 387—417.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

4. Piatti R.C.V., Arvia A.J., Podesta J.J. // Ibid. -1969. -14, № 7. -P. 541—560.
5. Burstein G.T., Wright G.A. // Ibid. -1975. -20, № 1. -P. 95—99.
6. Флорианович Г.М. // Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники. -1978. -№ 6. -С. 136—179.
7. Агладзе Т.Р., Джанибахчиева Л.Э. // Защита металлов. -1991. -27, № 4. -С. 561—574.
8. Палатник Л.С., Рязанцева А.П. // Журн. физ. химии. -1963. -37, № 10. -С. 2281, 2282.
9. Rouquette-Sanchez S., Picard G. // Electrochim. Acta. -1993. -38, № 4. -P. 487—493.
10. Плесков Ю.А., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
11. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. -М.: Наука, 1987.
12. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -Киев: Наук. думка, 1989.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.
14. Лазарова Е.М. // Электрохимия. -1978. -14, № 8. -С. 1300—1302.
15. Гилеади Е., Конузэй Б.Е. // Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конузэй. -М.: Мир, 1967. -С. 392—405.
16. Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Машкова Н.В. // Защита металлов. -2001. -37, № 2. -С. 178—181.
17. Vuxton G.V., Sellers R.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. -1975. -P. 558—567.
18. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. -М.: Наука, 1986.
19. Ершов Б.Г. // Успехи химии. -1997. -66, № 2. -С. 103—116.
20. Ершов Б.Г. // Там же. -2004. -73, № 1. -С. 107—120.
21. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1990.
22. Ершов Б.Г. // Изв. АН. Сер. хим. -1999. -№ 1. -С. 1—14.
23. Ершов Б.Г. // Журн. неорганической химии. -2002. -47, № 4. -С. 644—653.
24. Бендерский В.А., Коткин А.С., Кривенко А.Г. // Электрохимия. -1993. -29, № 3. -С. 348—356.

Поступила 09.07.2004,

УДК 541.138

А.А. Джембек, О.И. Джембек, Ф.В. Макордей, З.И. Жилина, Ю.В. Ишков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА Mn(III) С 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ В СОСТАВЕ КИСЛОРОДНОГО ГАЗОДИФФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА

Методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение комплекса Mn(III) с тетрафенилпорфирином в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Различные режимы электрохимических исследований позволили идентифицировать процессы, наблюдаемые на $I-E$ -кривых.

© А.А. Джембек, О.И. Джембек, Ф.В. Макордей, З.И. Жилина, Ю.В. Ишков, 2006