

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Александрова Ольга Александровна

**Получение и термическое разложение
основных карбонатов никеля**

2.6.7. Технология неорганических веществ
1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
профессор кафедры фундаментальной химии
Добрыднев Сергей Владимирович

Научный руководитель
доктор химических наук, доцент,
заведующий кафедрой общей и неорганической химии
Новиков Александр Николаевич

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Области применения ультрадисперсного оксида никеля.....	12
1.2 Способы получения и физико-химические свойства порошков ультрадисперсного оксида никеля.....	16
1.3 Способы получения основного карбоната никеля.....	22
1.4 Оксидно-никелевые катализаторы.....	25
1.4.1 Применение оксидно-никелевых катализаторов в химической промышленности.....	25
1.4.2 Применение оксидно-никелевых катализаторов в качестве анодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).....	27
1.5 Анализ никельсодержащего сырья для получения водных растворов аммиачно-карбонатных комплексов никеля.....	31
1.6 Выводы литературного обзора.....	33
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	35
2.1 Реактивы и материалы.....	35
2.2 Методика растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных водных растворах.....	36
2.2.1 Исследование степени растворения Ni(OH) ₂ в аммиачно-карбонатном растворе гравиметрическим методом.....	36
2.2.2 Спектрофотометрическое изучение степени растворения Ni(OH) ₂ в аммиачно-карбонатном растворе.....	40
2.3 Методика получения основного карбоната никеля.....	41
2.4 Определение стехиометрического состава синтезированного основного карбоната никеля.....	43
2.5 Методика получения ультрадисперсного оксида никеля.....	46
2.6 Физико-химические методы анализа.....	47
2.6.1 Спектрофотометрический метод.....	47
2.6.2 Методика проведения седиментационного анализа частиц.....	50

2.6.3	Комплексный термогравиметрический анализ основного карбоната никеля.....	51
2.6.4	Рентгенофазовый анализ.....	53
2.6.5	Метод ИК-спектроскопии.....	55
2.6.6	Просвечивающая электронная микроскопия.....	56
3.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	57
3.1	Изучение природы химических связей в оксиде, гидроксиде и основном карбонате никеля (II) методом ИК-спектроскопии.....	57
3.2	Физико-химические аспекты растворения гидроксида никеля в водных растворах гидрокарбоната аммония и аммиака.....	60
3.3	Аналитическое описание термодинамики процесса растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе.....	64
3.4	Исследование кинетики процесса растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе.....	68
3.5	Получение основного карбоната никеля упариванием аммиачно-карбонатных растворов комплексов никеля.....	73
3.6	Расчет стандартной энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля.....	76
3.7	Обсуждение экспериментальных данных по термическому разложению основного карбоната никеля.....	78
3.8	Изучение размера и морфологии частиц основного карбоната никеля и ультрадисперсного порошка оксида никеля.....	80
3.8.1	Изучение размера частиц основного карбоната никеля и ультрадисперсного оксида никеля.....	80
3.8.2	Изучение морфологии частиц порошков основного карбоната никеля и ультрадисперсного оксида никеля.....	81
4.	ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	85
4.1	Пропитка инертных носителей водными растворами соединений никеля.....	85

4.1.1 Методика пропитки алюмооксидного носителя растворами солей никеля (II).....	86
4.1.2 Методика покрытия порошка высокоглиноземистого цемента слоем основного карбоната никеля.....	88
4.2 Получение каталитически-активного оксидно-никелевого слоя на инертных носителях.....	89
4.2.1 Получение оксидно-никелевых катализаторов с заданной толщиной каталитического слоя методом пропитки.....	89
4.2.2 Получение оксидно-никелевых катализаторов на основе высокоглиноземистого цемента методом формования.....	90
4.2.3 Получение каталитически активного оксида никеля на высокоглиноземистом цементе для анодов твердо-оксидных топливных элементов (ТОТЭ).....	91
4.3 Выбор технологических параметров процесса получения основного карбоната никеля (дигидрокарбоната диникеля (II)).....	92
4.4 Аппаратурное оформление технологического процесса на стадии получения основного карбоната никеля.....	93
4.5 Аппаратурное оформление технологического процесса на стадии сушки и термического разложения основного карбоната никеля (II).....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	101
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Статистическая обработка результатов растворения гидроксида никеля в водных растворах гидрокарбоната аммония и аммиака..	119
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Статистическая обработка данных по определению стехиометрического состава синтезированного основного карбоната никеля..	127
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Седиментационный анализ гидроксида никеля.....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Стандартные и рассчитанные энергии Гиббса образования основных карбонатов металлов в твердом состоянии.....	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Ультрадисперсные соединения находят широкое применение в различных областях науки и техники. Известно [1], что ультрадисперсные частицы оксидов металлов могут обладать целым рядом уникальных физико-химических свойств таких как: оптические свойства [2, 3], механическая прочность [4-5], специфические магнитные и электрические свойства [6-7], каталитические свойства [8-11]. Благодаря им ультрадисперсные частицы оксидов металлов могут быть использованы в качестве сенсоров [12, 13], фотоэлектрических, записывающих, керамических [14-18], ферритных [19, 20] и медицинских диагностических материалов [21], а также в других областях промышленности.

Среди ультрадисперсных оксидов металлов, особое место занимает оксид никеля, который в настоящее время применяется в аккумуляторных системах, в качестве полупроводника р-типа [22, 23], сенсорным элементом в датчике [24], является эффективным катализатором в целом ряде химических синтезов. Оксидно-никелевые катализаторы используются для очистки технологических газов (азота, аргона, водорода, гелия) от кислорода, отходящих газов от оксидов азота, монооксида углерода и аммиака, глубокого окисления метана [25-29]. Перспективным направлением использования ультрадисперсного оксида никеля на сегодняшний день является изготовление твердооксидных топливных элементов, которые широко применяются в технологиях водородной и электрохимической энергетики, что позволило повысить их каталитическую активность и снизить затраты на себестоимость [30-35]. Существуют различные способы получения ультрадисперсного оксида никеля такие как: разложение его кислородсодержащих солей [36-42], пиролиз с распылением при низком давлении растворов солей никеля [43], восстановление водородом и фосфором из растворов солей никеля в твердой и жидкой фазе и ряд других методов [44-46]. Среди многообразия перечисленных методов термическое разложение занимает особое

место. Рассматривая классы неорганических соединений, применяемых в качестве исходного сырья в процессе термолиза, наиболее перспективными, с экологической точки зрения, являются гидроксиды, карбонаты и основные карбонаты металлов (ОКМ) [47-50]. Получение ОКМ методом растворения грубодисперсных оксидов и гидроксидов металлов в аммиачно-карбонатных растворах (аммиачно-карбонатная технология (АКТ)) предотвращает выброс в атмосферу вредных газообразных продуктов и исключает образование жидких отходов [49]. Основным карбонат никеля, получаемый в настоящее время по АКТ, имеет переменный состав, что отрицательно сказывается на качестве готового продукта [51]. Рассматриваемая в настоящей работе технология синтеза основного карбоната никеля стехиометрического состава включает две стадии [49]. На первой стадии, в результате растворения оксида или гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе получают гомогенную смесь, состоящую из различных комплексных форм никеля (аммино-, гидроксо- и аква-комплексов) [52]. Растворимость оксида и гидроксида никеля в аммиачно-карбонатной смеси зависит от её состава и условий проведения процесса [53]. На второй стадии, после неполной отгонки аммиака и воды из реакционной смеси выделяют осадок дигидрокарбоната диникеля (II) [47, 52].

Использование основных карбонатов никеля (ОКН), как исходного сырья, позволяет получить в качестве побочных продуктов их термолиза только диоксида углерода и пары воды, что делает этот способ безопасным с экологической точки зрения.

Тематика работы соответствует перечню приоритетных направлений науки и техники, утвержденному Указом Президента РФ от 07.07.2011 г. № 899 в разделе 2 «Индустрия наносистем».

Степень проработанности темы исследования

Исследованием способов получения основных карбонатов металлов, в частности никеля, несколько десятилетий занимались ряд ученых (Соболевский В.С., Голосман Е.З., Якерсон В.И., Обысов А.В.). Накоплен опыт в синтезе ультрадисперсных порошков оксида никеля различными методами (Килимник

А.Б., Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.), изучены свойства получаемых порошков и их применение. Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных получению основных карбонатов никеля, недостаточно исследованы процессы растворения грубодисперсного никельсодержащего сырья в аммиачно-карбонатных смесях и процессы выделения готового продукта (основного карбоната никеля), который имеет переменный состав.

Цель работы: получение основного карбоната никеля (ОКН) постоянного стехиометрического состава по аммиачно-карбонатной технологии и его последующее термическое разложение.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

– определение условий максимальной степени растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатных водных растворах в зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака в реакционной смеси и времени проведения растворения, температуры процесса;

– синтез основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава гидротермальным способом и исследование процесса его термического разложения с образованием ультрадисперсного оксида никеля методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии;

– получение эмпирических зависимостей стандартных энергий Гиббса процесса образования основных карбонатов металлов (ОКМ) $\Delta_f G^\circ(298)$ от суммы стандартных энергий Гиббса образования $\Sigma \Delta_f G^\circ(298)$ их структурных частей методом сравнительного расчета;

– разработка способа пропитки инертного носителя никельсодержащим раствором аммиачных комплексов никеля для получения каталитически активного слоя оксида никеля заданной толщины;

– разработка технологической схемы стадий синтеза и термического разложения основного карбоната никеля с получением в качестве готового продукта порошков ультрадисперсного оксида никеля.

Научная новизна.

1. Впервые исследована растворимость грубодисперсного гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе в зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений NH_4HCO_3 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в реакционной смеси, а также времени (10-60 мин) и температуры (20, 30 и 40 °С).

2. Выполнены термодинамические расчеты количественно значимых равновесных форм: HCO_3^- , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2CO_3 , NH_4^+ , OH^- в реакционной смеси и предложено стехиометрическое уравнение реакции растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в растворе NH_4HCO_3 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. Предложен механизм и рассчитаны константы скорости и энергии активации процесса растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатных водных растворах при температурах 20, 30 и 40 °С.

4. Получена эмпирическая зависимость стандартных энергий Гиббса образования основных карбонатов металлов $\Delta_f G^\circ(298)$ и рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля различного стехиометрического состава, отсутствующие в термодинамических базах данных.

5. Разработаны научные основы синтеза $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ стехиометрического состава из растворов аква-аммиакатных комплексов никеля, обеспечивающие получение ультрадисперсного порошка NiO с узким распределением по размерам частиц сферической формы ($d_q=10-11$ нм).

Теоретическая и практическая значимость. Определены условия синтеза по аммиачно-карбонатной технологии ОКН стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Установлен температурный интервал процесса термолиза ОКН, обеспечивающие образование NiO со средним размером частиц 10–11 нм. Разработана технологическая схема получения ультрадисперсного оксида никеля, работающая в замкнутом цикле.

Полученные результаты работы могут быть использованы в производстве оксидно-никелевых катализаторов на предприятиях: ООО «Экат», ООО «НИАП–КАТАЛИЗАТОР», ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического

синтеза», ЗАО "ЦТК–ЕВРО", «HaldorTopsoe», а также в аккумуляторных системах: ООО «ИнЭнерджи», ООО «Мир аккумуляторов», ООО «Курский аккумуляторный завод» и в производстве анодов для твердооксидных топливных элементов на ЗАО «НЭВЗ–КЕРАМИКС», ОАО «Чепецкий механический завод», ООО «Международная Энергосберегающая Корпорация», ООО «ИнтехГмбХ».

Практическая значимость работы подтверждена выдачей патента РФ на изобретение № 2630956, дата поступления: 06.09.2016 г, дата выхода: 15.09.2017 г.

Методология и методы исследования.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по изучаемой проблеме и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований. В работе использованы следующие основные методы исследования: ИК-спектроскопия, ПЭМ, ТГА, РФА, гравиметрический и спектрофотометрический методы анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты физико-химических методов изучения процессов растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатных водных растворах в зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака в реакционной смеси, а также от времени проведения растворения и температуры процесса.

2. Результаты синтеза осадка основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава гидротермальным способом и изучение процесса его термического разложения с образованием ультрадисперсного оксида никеля методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

3. Способ пропитки инертного носителя никельсодержащим раствором аммиакатных комплексов никеля с получением каталитически активного слоя, заданной толщины и сформированный каталитически активный оксид никеля на поверхности инертного носителя.

4. Технологическая схема стадий синтеза и термического разложения основного карбоната никеля с получением в качестве готового продукта порошков ультрадисперсного оксида никеля.

Степень достоверности результатов.

Результаты исследований подтверждаются их воспроизводимостью и корреляцией экспериментальных данных, полученных с применением независимых взаимодополняющих методов, а также их согласованностью с известными литературными данными.

Личный вклад автора.

Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке, постановке и выполнении эксперимента, активно участвовал в обсуждении полученных результатов, подготовке и оформлении к публикации всех материалов в научных изданиях и докладах на конференциях.

Апробация работы.

Работа поддержана в рамках программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «У.М.Н.И.К.» (контракт № 8354ГУ/2015 от 16.12.2015 г.). Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: VII Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Черногория, 2019 г.), Foreign International Scientific Conference «Scientific in the Era of challenges and Global Changes» (Caracas, Venezuela, май 2023).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 1 статья в рецензируемом издании и 2 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 8 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы представлен на 144 страницах и включает: введение, 4 главы, выводы, список использованной литературы из 145 наименований, список сокращений, 4 приложения, 18 таблиц, 28 рисунков.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Области применения ультрадисперсного оксида никеля

Ультрадисперсные материалы (УДМ) составляют отдельный раздел материаловедения и образуют собственные сегменты производства, благодаря чему значительно расширяются ресурсные возможности изделий, применяемых в энергетической, электротехнической, электронной, химической и других отраслях промышленности. Постоянно увеличивается использование УДМ в медицине и в качестве наполнителей композиционных материалов.

Все ультрадисперсные порошковые материалы (УДП), которые производятся в настоящее время, можно условно разделить на следующие группы: оксиды металлов, сложные оксиды, порошки чистых металлов и смеси. На рисунке 1.1, представлена диаграмма производства ультрадисперсных оксидных материалов, причем оксиды индивидуальных металлов и кремния составляют не менее 80% всех производимых УДП [54].

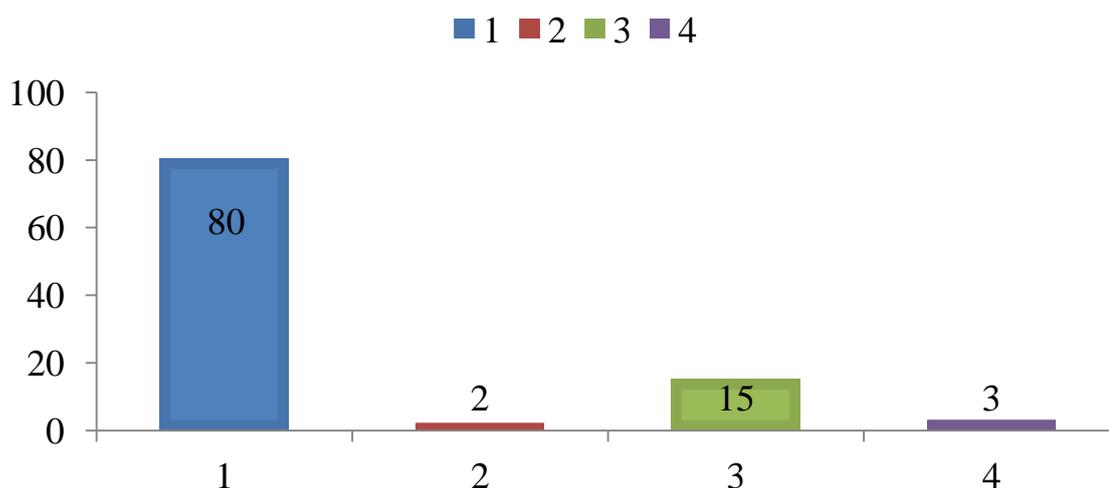


Рисунок 1.1 – Диаграмма распределения производства ультрадисперсных материалов: 1 – оксиды металлов и кремния; 2 – сложные оксиды, 3 – чистые металлы; 4 – смеси оксидов металлов и неметаллов

Среди ультрадисперсных порошков оксидов металлов особое место занимают оксиды алюминия, титана, цинка, меди, железа, никеля, циркония, иттрия и др.

Около 15% годового объема производства УДП в мире приходится на оксид алюминия, который используется в основном в обрабатывающей промышленности для притирки и полировки в электронике и оптике, как абразив, для струйной очистки. Также оксид алюминия применяется для очистки воздуха, в качестве катализатора (инертный носитель), в конструкционной керамике, для производства конденсаторов [54].

Ультрадисперсный диоксид титана в основном используется в обрабатывающей промышленности как абразив для полировки в производстве красок защитных покрытий. Этот порошковый материал играет важную роль в оптике как фотокатализатор и покрытие линз, которые способны задерживать ультрафиолетовое излучение. Диоксид титана все чаще используется для решения экологических проблем (очистка сточных вод, воздушные фильтры). УДП оксида титана также применяется в производстве строительных материалов, косметики, пластмасс, печатных красок, стекла и зеркал [54].

Ультрадисперсные порошки оксида цинка используются в качестве катализаторов и хемосорбентов, для создания устройств отображения информации (светодиоды, прозрачные проводники), солнечных батарей [55], световых панелей [56], газовых сенсоров [57], гибких экранов [58, 59], самоочищающихся поверхностей и бактерицидных покрытий [60].

УДП оксида меди нашли применение в порошковой металлургии для получения изделий методом спекания, в синтезе интерметаллидов, металлополимеров, а также как модифицирующие добавки к пластичным смазочным материалам, медицинским перевязочным материалам для придания им антимикробных свойств [61, 62]. Ультрадисперсные частицы оксида меди также могут быть использованы, как наполнитель в сенсорных, электронных, оптических и композиционных материалах [63].

Порошки ультрадисперсного оксида железа (III) находят применение в биологии и медицине для подавления роста патогенной микрофлоры, разделения биомолекул, адресной доставки лекарств и генов для медицинской диагностики, как высокоэффективный термостабилизатор силиконовых каучуков, терабитные запоминающие устройства, катализ, в высокочувствительной биомолекулярной магнитно-резонансной томографии [64].

УДП циркония и иттрия объекты порошковой металлургии, где оксиды этих металлов применяются для изготовления тугоплавких изделий, создания композитов с высокотемпературными, шлифовальными материалами, в функциональной, структурной и электронной керамике [65-67]. Нанометрический оксид циркония может применяться для улучшения поверхностных свойств металлических материалов за счет своей теплопроводности, тепловому ударопрочности и стойкости к высокотемпературному окислению. Оксиды циркония и иттрия могут применяться в пьезоэлектрических элементах, кислород-чувствительных резисторах, конденсаторах большой емкости, твердооксидных топливных элементах [68], в том числе в смеси с порошками ультрадисперсного оксида никеля.

Ультрадисперсный оксид никеля также обладает целым рядом уникальных физико-химических свойств, что позволяет его использовать в различных отраслях промышленности: в качестве полупроводника p-типа [22, 23], сенсорных датчиках [24], в аккумуляторных системах и как каталитически активный компонент катализаторов в целом ряде химических синтезов [25-29].

УДП оксида никеля применяются как наполнитель для создания ферритных материалов. Радиопоглощающие ферриты находят широкое применение в производстве анизотропных ферритовых СВЧ материалов для создания невзаимных устройств в миллиметровом диапазоне длин волн в современной и перспективной радиолокации и связи, безэховых камер, исключаящих отражения радиоволн от стен камеры [69, 70]. Для развития этого направления используют гексаферриты на основе оксида никеля, стронция, бария, которые обладают

пониженными СВЧ потерями, улучшенной термостабильностью и повышенной коэрцитивной силой:

- антиферромагнитные устройства [71];
- сенсibilизированные красителями фотокатоды [72, 73]. Устройства (DSPECs-фотоэлектрохимические ячейки, сенсibilизированные красителем) состоят из мезопористых полупроводников, фотосенсibilизаторов и катализаторов. Сенсibilизированные красителями фотоаноды на основе полупроводников TiO_2 n-типа совместно с ультрадисперсным оксидом никеля (полупроводник p-типа) позволяют повысить эффективность использования устройств при расщеплении как воды, так пероксида водорода.

Частицы ультрадисперсного оксида никеля повышают емкость многослойных керамических конденсаторов с тонкими диэлектрическими слоями, что позволяет их применять в телекоммуникационном оборудовании. Никельсодержащие порошки обладают хорошей электропроводностью, высокой температурой плавления и низкой стоимостью, что позволяет их рассматривать как более экономичную альтернативу порошкам из драгоценных металлов [74].

Оксид никеля в виде порошка с частицами микронного размера представляет собой традиционный материал, на основе которого изготавливаются керметные аноды для твердооксидных топливных элементов [75]. При смешении оксида железа (Fe_2O_3) и оксида никеля (NiO) микронного размера, с последующим прессованием заготовок и термообработкой на воздухе при 1000–1200 °С, можно получить порошок шпинели NiFe_2O_4 для ТОТЭ.

Широко используются катализаторы с ультрадисперсным оксидом никеля, применяемые в процессах гидрокрекинга тяжелого сернистого и азотсодержащего сырья при получении изоляционных масел, для очистки промышленных газов, а также в процессах предреформинга, паровоздушного и парокислого реформинга, очистки сырья парового реформинга и крекинге аммиака [26-30, 76-78].

Низкая стоимость, долговечность и электрохимическая стабильность, ультрадисперсного оксида никеля делают его важным компонентом (в смеси с

редкоземельными металлами (Y, La, Ho и Dy) при изготовлении фотодетекторов и супер-конденсаторов [79-81].

1.2 Способы получения и физико-химические свойства порошков ультрадисперсного оксида никеля

Существуют различные методы получения ультрадисперсного оксида никеля: восстановление в твердой и жидкой фазах, химическое осаждение из газовой фазы, пиролиз, электролиз растворов солей, электрический взрыв, микроволновый синтез, золь-гель технологии, термическое разложение кислородсодержащих солей никеля, и другие методы [36-50]. Условно их можно разделить на три большие группы: физические; физико-химические и химические способы. Большинство методов получения ультрадисперсных частиц оксида никеля предполагают использование высоких температур, из-за чего бывает сложно контролировать форму и размер частиц.

Физические способы получения ультрадисперсного оксида никеля основаны, на процессах распыления, литографии на поверхности кремниевых материалов. В работе [82] предлагается способ получения порошка оксида никеля в атмосфере инертных газов (гелий, аргон, ксенон), а также воздуха и азота путем испарения твердых исходных материалов, охлаждения высокотемпературного пара и конденсации вещества в виде наночастиц. Порошок ультрадисперсного оксида никеля может быть получен электрическим взрывом никелевой проволоки, так называемый тепловой взрыв. В работе [83], ультрадисперсный оксид никеля получали взрывом проволоки в газовой смеси азота и кислорода, при этом полученный продукт содержал избыток кислорода, внешняя форма частиц изменялась от кубической до сферической, а размер частиц составлял от 15 до 50 нм в зависимости от условий взрыва.

К физико-химическим способам получения ультрадисперсного оксида никеля относятся процессы испарения и конденсации, электролиз аммиачных растворов солей, разложение карбониллов, метод сушки вымораживанием.

В работе [84] изучалось окисление металлических никеля и кадмия в щелочных растворах на переменном токе. С целью увеличения скорости протекания процесса, в качестве раствора электролита использовали раствор гидроксида натрия. Получение частиц оксида никеля проходило через стадию термического разложения гидратированного продукта при 500°C , при этом образовалась оксидная система вида $\text{NiO}\cdot 0,84\text{H}_2\text{O}$. Другим способом получения порошка никеля с последующим его оксидированием является электролиз аммиачных растворов сульфата никеля. Электролит представлял собой водный раствор сульфатов никеля и аммония, хлоридов аммония и натрия, а также серной кислоты. Процесс проводили при температуре электролита $35\text{--}55^{\circ}\text{C}$, $I = 1000\text{--}3000 \text{ A}/\text{m}^2$ и напряжении (U) $10\text{--}15 \text{ В}$. Полученные частицы размером около 100 нм не имели определенной формы [85]. При получении ультрадисперсного порошка оксида никеля на асимметричном переменном токе с частотой 50 Гц образуются частицы размером $9\text{--}20 \text{ нм}$, которые можно использовать, как катализаторы в процессе получения нанокристаллических материалов пиролизом углеводородного сырья. Метод считается экологически чистым и безопасным, так как проводится в щелочной среде при температуре до 60°C и напряжении на электролизере 4 В , а также не использует какие-либо токсичные материалы [77]. Авторами [86], порошок оксида никеля получен из никелевых электродов с использованием переменного синусоидального тока (плотность тока $2,5 \text{ A}/\text{cm}^2$, частота $20\text{--}70 \text{ Гц}$) и ультразвукового воздействия. Было установлено, при использовании 17 М раствора NaOH образуется смесь двухвалентного и трехвалентного оксидов никеля нестехиометрического состава, а увеличение частоты тока приводит к образованию частиц с размером 25 нм , воздействие же ультразвука позволяет добиться частиц черного цвета $10\text{--}15 \text{ нм}$.

Метод сушки вымораживанием, описанный авторами [87], позволяет получить нанодисперсный порошок оксида никеля из растворов солей с помощью

быстрой заморозки и распыления в камеру с криогенной средой. При этом давление газовой среды над замороженными гранулами уменьшают, а затем гранулы нагревают в вакууме до возгонки растворителя. Этот способ позволяет получить тончайшие пористые гранулы одинакового состава, при прокаливании которых на воздухе образуются порошки оксида никеля.

В настоящее время химические способы получения ультрадисперсных частиц оксида никеля нашли наиболее широкое распространение. К ним относятся: золь-гель технологии, газофазное осаждение, пиролиз, восстановление в твердой или жидкой фазе. В работе [88] синтез наноразмерных частиц оксида никеля проводили осаждением из щелочных растворов хлорида никеля в качестве осадителя использовали раствор аммиака, при этом рН реакционной смеси составляло 6,5–9,5. Прокаливание полученной смеси проводили на воздухе при 400°C в течение 1 ч. Полученный порошок оксида никеля имел частицы кубической формы со стороной 9 нм. Ультрадисперсные частицы оксида никеля можно синтезировать радиационно-химическим методом в обратных мицеллах. Для приготовления раствора используют нитрат никеля и трехкратно дистиллированную воду. Для получения обратных мицелл в качестве ПАВ использовали раствор бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия в изооктане. Адсорбция ультрадисперсных частиц никеля проводилась на силихроме. Раствор облучают на специальной установке – РХМ-γ-20, полученные частицы никеля имеют сферическую форму и размеры порядка 1–100 нм. Было также обнаружено, что металлические частицы никеля окисляются кислородом воздуха, тем самым образуя оксид никеля (II) [89]. Ультрадисперсные частицы оксида никеля (NiO) могут быть синтезированы путем сольвотермической реакции с ацетилацетонатом никеля (II) [90], в качестве растворителя был использован 2-бутанон. Автоклавный процесс проводили при 225°C в течение 12–48 ч. Продукты кристаллизации высушивали при температуре 100°C в течение 12 ч в сушильном шкафу. В результате были получены сферические частицы диаметром 5–7 нм.

Золь-гель метод широко применяется при синтезе ультрадисперсных материалов: покрытий, порошков, волоконных и монокристаллических структур, объемных плотных и пористых материалов. Технология получения наночастиц и наноматериалов золь-гель методом включает: синтез золя и перевод полученного золя в гель [91].

Получение ультрадисперсного оксида никеля по золь-гель технологии является довольно простым методом, где введение ПАВ в реакционную систему позволяет изменять морфологию частиц NiO, преобразуя их в частицы кубической, сферической формы, а также структуру «расчески» [92]. В работе [93] золь-гель методом были синтезированы ультрадисперсный оксид никеля и его композиты с полианилином. При этом использовали аскорбиновую кислоту в качестве уменьшающего реагента, а этиленгликоль в качестве диффузионного барьера и как золь стабилизатор. В результате были получены наноконтролируемые материалы с контролируемой кристаллической структурой и размером частиц, а сам материал имел высокую устойчивость к абразиву. В работе [94], ультрадисперсные частицы оксида никеля синтезировали при контролируемом значении $pH=11$ и температуре прокаливании $450^{\circ}C$, что позволяло получить частицы кубической формы с размером $32,9$ нм. В работе [95] показано влияние температуры термообработки геля на размер ультрадисперсных частиц оксида никеля. В работе установлено, что при прокаливании в течение 2 ч при $300, 400, 500$ или $600^{\circ}C$ возможно получить порошки со средним размером частиц $4,1; 6,8; 13,4$ и 22 нм, соответственно.

Золь-гель метод имеет ряд преимуществ таких как: возможность управления структурой конечного продукта на стадии образования гелей; высокая чистота получаемого продукта; из процесса исключаются многочисленные стадии отмывки осадков от мешающих ионов. К недостаткам данного метода можно отнести агломерацию получаемых частиц оксидов металлов, а также ограниченное количество доступных в качестве реагентов солей металлов органических кислот.

В настоящее время все больше внимания уделяется методам, в основе которых лежит термическое разложение кислородсодержащих солей никеля, таких как: сульфаты, карбонаты, ацетаты, оксалаты, нитраты [36-42].

Разложение оксалата никеля в интервале температур 330–340 °С характеризуется уменьшением массы образца на 36,7%, а продуктом термического разложения является металлический никель и оксид никеля (II) с размером частиц 10–12 нм [36].

Авторы работы [37] ультрадисперсный оксид никеля получали термическим разложением гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в неизотермических условиях в диапазоне температур от 220 до 290 °С с максимальной удельной скоростью $6,12 \cdot 10^{-8}$ кг/с. Полученные наночастицы NiO имели дискообразную форму небольшой толщины с размером до 10–20 нм.

Получение оксида никеля в работе [38], осуществляли в результате термического разложения смеси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NH_4NO_3 в соотношении по массе от 2:1 до 2:5. Процесс включал несколько этапов. Первоначально получали расплав при температуре 125–135 °С и выдерживали 60-70 мин при данной температуре, далее происходило постепенное повышение температуры и времени выдержки смеси до прекращения изменения массы полученного оксида никеля.

В работе [39] частицы NiO синтезировали путем обработки сульфата никеля триэтиламиноом с последующим отжигом при 600°С в течение 6 часов. Методом рентгеноструктурного анализа было подтверждено образование кубической фазы NiO с антибактериальными свойствами частиц.

Авторы [40] проводили термическое разложение оксалата никеля. На первой стадии проходило удаление кристаллизационной воды в $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре от 175°С до 275°С. На второй стадии NiC_2O_4 подвергали пиролизу с образованием NiO при температуре от 325°С до 400°С. Авторами было установлено, что на характер процесса разложения $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ влияет в большей степени температурный интервал от 247°С до 358°С, и в меньшей степени от 358°С до 400°С. Для получения сферического NiO с размером около 5 нм

рекомендовано вести процесс разложения при 400°C в течение 10 мин со скоростью нагрева 10°C/мин.

Авторами [41], ультрадисперсные частицы оксида никеля получены путем термического разложения гидроксида никеля, синтезированного по реакции взаимодействия хлорида никеля с гидразином при комнатной температуре. Полученные частицы NiO имеют размер до 32 нм и могут оказывать влияние на оптические свойства глюкозы, что позволяет их использовать в биомедицине.

В работе [42] описан синтез гидроксида никеля и процесс его разложения для получения наночастиц оксида никеля. Процесс включал две стадии: 1) осаждение гидроксида никеля из водных растворов нитрата никеля и раствора щелочи; 2) термическое разложение полученного гидроксида никеля. Форма частиц гидроксида никеля имела β -структуру, а образцы полученные при значениях pH от 8 до 13 отличались друг от друга степенью структурного нарушения. Синтез гидроксида никеля при pH=13 позволил получить уменьшенный размер частиц и более высокую термическую стабильность, большое количество кристаллических дефектов с более низким содержанием никеля. Кальцинацией гидроксида никеля (II) при 450°C в течение 2 часов был получен продукт, содержащий однородные сферические частицы оксида никеля со средним размером 28 нм. Для предотвращения агломерации частиц NiO в работе были использованы органические растворители и метод кальцинирования NiO, которые позволили получить узкое распределение, слабую агломерацию и малый размер частиц (в среднем 30 нм).

Метод, предложенный авторами [73], предполагал разложение цитратно-нитратного геля с целью получения ультрадисперсных порошков NiO с мелкими и однородными частицами размером около 13–18 нм.

Термическое разложение основных солей никеля, при синтезе ультрадисперсных частиц оксида никеля, занимает особое место среди других способов, так как использование в качестве исходного сырья гидратно-карбонатных соединений никеля позволяет получить в качестве побочных

продуктов только диоксид углерода и пары воды, что делает этот способ экологически безопасным и экономически выгодным.

Процесс разложения основных карбонатов никеля (ОКН) протекает в несколько стадий, которые являются необратимыми. В работе [51] показано, что термическое разложение ОКН стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, состоящего из частиц с размером менее 50 мкм, может происходить в одну стадию в режиме горения с использованием полистирола в качестве восстановителя. Это позволяет получить частицы оксида никеля с размером частиц 20–50 мкм.

В работе [50], частицы оксида никеля сферической формы и размерами 5–10 нм, образовывались при термическом разложении основных карбонатов, полученных осаждением из растворов нитрата никеля и карбоната аммония.

1.3 Способы получения основного карбоната никеля

Как было показано в разделе 1.2, из всего многообразия методов получения ультрадисперсного порошка оксида никеля технология термического разложения неорганических соединений является наиболее экономически выгодной. В качестве исходного сырья в процессе термолиза, с экологической точки зрения, является применение гидроксидов, карбонатов и основных карбонатов металлов (ОКМ) [37, 41, 47-50].

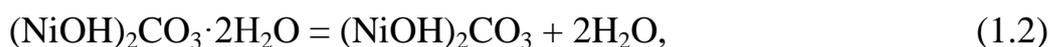
Типичным способом получения дигидрокарбоната диникеля (II) является осаждение из растворов карбоната щелочного металла и растворимой соли никеля (II). При синтезе образуются гидраты основного карбоната никеля (II) переменного состава и разными физическими свойствами, которые определяются условиями осаждения. Наиболее сильное влияние на состав получаемого вещества оказывает рН исходного раствора соли [52].

В литературных источниках отмечают существование различных форм основных карбонатов никеля: $\text{NiCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 \cdot x\text{NiO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$ [96], имеющих различные соотношения карбонатной (NiCO_3) и гидроксидной ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) частей, или гидраты переменного состава:



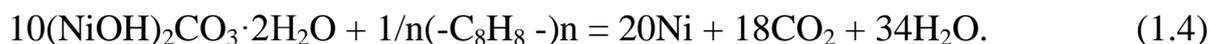
$\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, соответствующий составу природного минерала заратита, $2\text{NiCO}_3 : 3\text{Ni}(\text{OH})_2 : z\text{H}_2\text{O}$, $4\text{NiCO}_3 : 3\text{Ni}(\text{OH})_2 : z\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 : 2\text{Ni}(\text{OH})_2 : z\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NiCO}_3 : 3\text{Ni}(\text{OH})_2 : 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 : 3\text{Ni}(\text{OH})_2 : 4\text{H}_2\text{O}$ [97].

При нагревании до температур 100–210 °С основные карбонаты никеля частично обезвоживаются (удаление кристаллизационной воды), а при 250–420 °С происходит разложение и отщепляются вода и диоксид углерода [98].



В присутствии кислорода образуется смесь оксидов, а при температуре выше 700 °С получается только оксид никеля (II) [98].

Основной карбонат никеля способен восстанавливаться до никеля при окислении с полистиролом [99]:



В промышленности основной карбонат никеля (II) получают взаимодействием растворов сульфата никеля (II) (или нитрата никеля) и карбоната натрия. Осаждение основного карбоната никеля проводят при автоматическом регулировании параметров в непрерывном режиме. Процессу осаждения соответствует реакция [100]:



В результате химического старения образуется осадок состава $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$.

В работе [101] безводный карбонат никеля получали в виде осадка при нагревании карбоната кальция с раствором хлорида никеля в герметичной трубке при температуре 150 °С. Для получения чистого карбоната никеля, никелевый

порошок обрабатывают аммиаком и углекислым газом с последующим упариванием аммиака. Тогда как при добавлении карбоната натрия в раствор солей Ni (II) осадок основного карбоната никеля содержит примеси непрореагировавших реагентов [102].

При получении основного карбоната никеля широкое распространение получили электрохимические методы. В работе [103] описан метод анодного растворения металлического никеля в электролите, который представлял собой водный раствор бикарбоната аммония с концентрацией 8–15 г/л, карбоната аммония с концентрацией 0,5–1,0 г/л. При этом одновременно проводили непрерывный барботаж дымовых газов котельного производства через электролит. Установлено, что электролит можно использовать многократно после корректировки его состава по недостающим компонентам. Процесс представляет собой безотходное производство, так как образующиеся после отделения соли никеля промывные воды возвращаются в процесс для приготовления электролита. Для растворения металлического никеля возможно применение электролизеров с биполярной системой расположения электродов, что позволяет увеличить производительность процесса. Этот способ позволяет получить основной карбонат никеля состава $5\text{NiCO}_3 \cdot (2-3)\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot (8-10)\text{H}_2\text{O}$. Способ получения основного карбоната никеля, предложенный в [104] включает анодное растворение металлического никеля и пропускание углекислого газа через электролит. Метод отличается тем, что для повышения чистоты готового продукта процесс проводят в электролизере с диафрагмой, разделяющей его на анодное и катодное пространства, углекислый газ подают в катодное пространство, а в анодное вводят карбонат до достижения постоянного значения pH 5,3–5,7. Недостатком способа является большой расход электроэнергии, что обусловлено проведением процесса при плотностях тока до 1000 А, при этом на аноде происходит осаждение частиц карбоната никеля. С течением времени толщина осадка растет, в результате чего увеличивается напряжение и повышается расход электроэнергии.

В работе [105], синтез основного карбоната никеля включает растворение металлического никеля в аммиачно-карбонатном растворе при повышенной температуре и осаждение целевого продукта отгонкой аммиака. Отличается метод тем, что для увеличения выхода продукта за счет повышения степени перехода никеля в раствор, растворение никеля ведут в присутствии соединения, содержащего нитрат ион, где используют азотную кислоту, либо нитрат аммония, либо нитрат никеля.

Известен способ получения основного карбоната никеля и цинка путем растворения указанных металлов в аммиачно-карбонатном растворе при повышенной температуре и последующего осаждения целевого продукта за счет отгонки аммиака. При этом растворение металлов ведут в присутствии взятых по отдельности или в сочетании друг с другом азотной кислоты, нитратов аммония, никеля или цинка при содержании нитрат-иона 2–50% по отношению к массе растворенных металлов [106].

1.4 Оксидно-никелевые катализаторы

1.4.1 Применение оксидно-никелевых катализаторов в химической промышленности

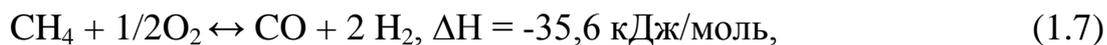
Оксидно-никелевые катализаторы (ОНК) находят широкое применение во многих химических синтезах.

ОНК используются для углекислотной конверсии метана в синтез-газ $\text{CO} + \text{H}_2$, реакция пригодна для промышленного получения водорода и дает начало синтезу углеводородов (жидкое топливо) и других технически ценных продуктов. Существует три метода окислительной конверсии метана в синтез-газ:

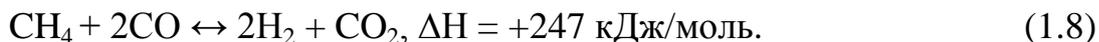
1) паровая конверсия:



2) парциальное окисление кислородом:



3) углекислотная конверсия:



В промышленности практически используется метод паровой конверсии (1.6). Реакцию проводят на нанесенном Ni-катализаторе при высокой температуре (700–900 °С) [107].

Катализатор ОНК для гидрирования оксидов углерода, изготавливается путем нанесения оксида никеля на носитель-алюминат кальция. Метод отличается тем, что с целью повышения активности и термостабильности катализатора, в качестве носителя взят алюминат кальция с удельной поверхностью от 30–40 м²/г до 350–400 м²/г. Оксид никеля наносят путем термического разложения основного карбоната никеля, который равномерно перемешивается с массой носителя и концентрированным раствором аммиака в течение 1 ч при 90°С. Далее следует операции сушки при 100°С и прокаливание при 400–450 °С [108].

Катализаторы на основе никеля, стабилизированного активным оксидом алюминия, приготовленные для окислительно-восстановительных процессов, могут быть использованы в процессах тонкой очистки технологических газов от оксидов углерода, кислорода. Катализатор обладает высокой активностью, стабильностью и термостойкостью. Для этого смешивают основной карбонат никеля с активным оксидом алюминия, или алюминатами кальция, или высокоглиноземистым цементом, и/или смесью оксида алюминия и алюмината кальция, и добавляют к полученной смеси водный раствор аммиака. Затем проводят процессы сушки и прокаливания катализаторной массы, смешение с графитом, формование. При этом сушку катализаторной массы проводят в течение 6–8 ч в присутствии водяного пара давлением 0,5 МПа при 90–100 °С и регулируют расходом пара, а прокалку осуществляют при следующем режиме: температуру в прокалочной печи поднимают со скоростью 80–100 °С/ч до 380–450 °С и выдерживают при этой температуре 8–9 ч. Катализатор, полученный по описанной технологии, обладает повышенной активностью при использовании разнообразных исходных алюминий содержащих веществ [109].

Известен способ приготовления катализатора на основе оксида никеля, включающий смешение алюминатов кальция, основного карбоната никеля, графита с последующим добавлением при перемешивании воды или водного раствора аммиака, формование, прокаливание [110].

Другой известный способ получения оксидно-никелевого катализатора для процессов гидрирования, включает стадии смешения основного карбоната никеля с алюмооксидным носителем в присутствии водного раствора аммиака с последующими сушкой, прокаливанием, измельчением, смешением с графитом и таблетированием [111].

Описанный в [112] способ получения оксидно-никелевых катализаторов включает одно-, двух-, трех-, или четырехкратную пропитку предварительно прокаленного при температуре 700°C носителя в растворе нитрата никеля с концентрацией 200 г/л на основе активной окиси алюминия в форме шаров диаметром 2–5 мм. После пропитки осуществляют последующую сушку при температуре 100–120 °С и прокаливание при температуре 450–500 °С. Затем проводят пропитку аммиачно-карбонатным раствором с концентрацией аммиака - 100–120 г/л, CO₂ - 90–100 г/л, сушку при температуре 100–120 °С и прокаливание при температуре 450–500 °С. Готовый катализатор содержит 15–30% оксида никеля и обладает повышенной активностью, термостабильностью и механической прочностью [112].

1.4.2 Применение оксидно-никелевых катализаторов в качестве анодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)

Увеличение объемов производства и использования электроэнергии, является одной из глобальных проблем современности. В настоящее время особое внимание уделяется технологиям водородной и электрохимической энергетики,

которые характеризуются высоким КПД генерации энергии, практически полным отсутствием вредных выбросов.

По рабочей температуре ТЭ можно разделить на низкотемпературные (ниже 150°C), среднетемпературные (150–250 °C) и высокотемпературные (550–1000 °C). В низкотемпературных элементах в качестве электролита применяют водные растворы щелочей и кислот. Электролитом в среднетемпературных элементах служат высококонцентрированные водные растворы или расплавленные кристаллогидраты. В высокотемпературных элементах применяют расплавы солей (в частности, карбонатов) или твердые электролиты. Растворы и расплавы могут быть использованы как в жидком виде, так и в виде матричных или загущенных электролитов. Высокотемпературные элементы предназначены главным образом для крупномасштабных стационарных установок большой мощности, которые длительное время работают непрерывно и для которых важна высокая общая эффективность использования энергии топлива.

Проблема высокой стоимости существующих водородных ТЭ может быть решена путем создания новых электрокатализаторов, которые содержат меньше дорогих материалов (таких как металлы платиновой группы) и менее требовательных к чистоте водорода. Использование сплавов платины с переходными металлами (Ni, Co и др.), металлооксидных или оксидных систем повышает их каталитическую активность и стойкость к отравлению СО.

Электроды современных конструкций ТОТЭ имеют многослойную структуру. Анод как минимум изготавливается из двух слоев – функционального, на котором протекает реакция окисления топлива, и токосъемного. В качестве анодного материала наиболее часто используют кермет из никеля и твердого оксидного электролита.

В качестве материала для изготовления анода могут служить пористый никель, кобальт, рутений, платина медь или сплавы никеля с кобальтом. Однако, как правило, и функциональный, и токосъемный слои анода изготавливают из материала на основе композита оксида никеля и анионного проводника

$\text{NiO-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (NiO/YSZ), поскольку никель относительно недорог, обладает хорошей каталитической активностью для проведения парового риформинга природного газа.

Также при изготовлении ТОТЭ накладывается ряд условий на формирование анодного слоя:

1) контакт между никелевыми частицами должен быть достаточно хорошим, иначе электрохимическая реакция будет ограничена только поверхностью и, ток будет протекать только по ионным путям сквозь пористый слой YSZ и вызывать большие омические потери;

2) плотный контакт между частицами YSZ является очень важным фактором, потому что толщина слоя, в котором распределяются электрохимические активные зоны, определяется отношением омического сопротивления ионного переноса и поляризационного сопротивления на Ni-YSZ контакте;

3) тесный контакт между никелем и YSZ также необходим для долговременной стабильности материала, так как при наличии пустот вокруг никелевых частиц, они начинают спекаться. Во избежание этого пространство между ними должно быть равномерно заполнено YSZ , но с сохранением определенного количества пор для облегчения транспорта реагирующих и образующихся газов.

В ТЭ с твердым электролитом основой является керамический электролит, на который наносятся (напылением или намазкой) электродные материалы и к которому прижимаются токоотводы. Керметный инертный анод содержит металлическую фазу и керамическую фазу, включающую от 20 до 99 мол. %: NiO , и по меньшей мере один из следующих компонентов Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Sc_2O_3 , VO_x , TaO_x , MnO_x , NbO_x , CaO , Bi_2O_3 , LnO_x , MgCr_2O_4 , MgTiO_3 , CaAl_2O_4 , LaAlO_3 , YbCrO_3 , ErCrO_4 , NiTiO_3 , NiCrO_4 или их смеси.

Никелевый кермет NiO/YSZ имеет малое электрическое сопротивление, высокую стабильность, и коэффициент термического расширения (КТР) ($12,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 40 об. % Ni и 60 об. % YSZ), близкий к КТР электролита YSZ

($10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и характеризуется высокой электрохимической активностью к реакциям анодного окисления водорода и диоксида углерода.

В качестве анода для твердо-оксидных топливных элементов наиболее часто применяют электроды, представляющий собой композит на основе Ni (или NiO) и YSZ (оксид циркония, стабилизированный 8–10 мол.% оксида иттрия). Однако имеющиеся в литературе данные о составах композиционных анодов весьма сильно различаются [31, 32].

В работе [113], топливный Ni-керметный электрод также изготавливался в виде двухслойного покрытия на твердом электролите. В изготовлении функционального слоя применяли смесь порошков 56 масс.% NiO и 44 масс.% $\text{Ce}_{0.01}\text{Sc}_{0.1}\text{Zr}_{0.89}\text{O}_{1.92}$, который припекался при 1350°C , а слой токового коллектора изготавливали из композиции состава 61 масс.% NiO и 39 масс.% ($0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$), спекаемой при 1320°C . Толщина функционального слоя топливного электрода после спекания составила около 20 мкм, а суммарная толщина – приблизительно 50 мкм.

Авторы работы [33], анодные слои изготавливали на основе композита $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ (89 мол.% ZrO_2 – 10 мол. % Sc_2O_3 – 1 мол.% CeO_2) и NiO. Соотношение этих фаз в функциональном и токосъемном слоях анода было оптимизировано ранее [34, 35] и составляло 40/60 и 60/40 масс.% соответственно. В состав токосъемного слоя вводилось 10 масс.% рисового крахмала, выступающего в качестве порообразователя. Авторами отмечено, что исходный нанопорошок оксида никеля (Aldrich, <50 нм) не пригоден к использованию для приготовления электродных паст и требует предварительной подготовки.

Для оптимизации характеристик ТОТЭ, в работе [33], минимизировали величину сопротивления Ni-YSZ анода, состоящего из электронной и ионной частей, а также сопротивление электрон-ионного перехода. При увеличении анионной проводимости композиционного керамического Ni-YSZ анода посредством увеличения объема, занимаемого анион-проводящей фазы (YSZ), уменьшается объем электропроводящей фазы (Ni) и, как следствие, снижается величина электронной проводимости. Для минимизации сопротивления анода

оптимизировали соотношение объемов, занимаемых электрон- и анион-проводящими фазами. Одновременное увеличение геометрической площади и уменьшение толщины несущей мембраны существенно ограничивает возможность использования метода последовательного формирования электродных слоев, требующего серии высокотемпературных обработок при различных температурах. При последовательном формировании электродов в электролите возникают механические напряжения, которые приводят к значительной деформации несущей основы вплоть до ее разрушения [33].

Снижение показателей твердооксидных топливных элементов вызывается разными причинами и может быть, как обратимым (после него элементы могут быть восстановлены разными эксплуатационными приемами), так и необратимыми. К необратимому ухудшению характеристик приводят коррозия, рекристаллизация, низкая устойчивость к спеканию, и как следствие осыпание катализаторов, ухудшение контакта между катализатором и токоотводом.

1.5 Анализ никельсодержащего сырья для получения водных растворов аммиачно-карбонатных комплексов никеля

Выбор никельсодержащего сырья для последующего получения аммиачно-карбонатных растворов комплексов никеля (Ni^{2+}) требует сравнения физико-химических свойств различных химических соединений никеля, производимых отечественной промышленностью [114].

В таблице 1.1 приведены соединения никеля отечественного производства, документ, устанавливающий технические требования и содержание оксида никеля в масс.%. Применение сульфатов и хлоридов никеля (II), не позволяет их использовать для приготовления оксидно-никелевых катализаторов, так как ионы Cl^- и SO_4^{2-} являются каталитическими ядами, поэтому в таблице 1.1 они не представлены.

Таблица 1.1 – Соединения никеля для получения аммиачно-карбонатных растворов комплексов никеля (Ni^{2+})

Никельсодержащее Сырье	Квалификация	Документ, устанавливающий технические требования	Содержание NiO, масс. %
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ч	ГОСТ 4055-78	26
NiO	Ч	ГОСТ 17607-72	100
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Ч	ТУ 48-3-63-90	81
$x\text{Ni}(\text{OH})_2 : y\text{NiCO}_3 : z\text{H}_2\text{O}$	Ч	ГОСТ 4466-78	60

Из таблицы 1.1 следует, что для производства ультрадисперсных порошков оксида никеля по аммиачно-карбонатной технологии, экономически целесообразным является использование в качестве исходного никельсодержащего сырья оксида никеля, гидроксида никеля и основного карбоната никеля.

Однако, предварительная оценка никельсодержащего сырья, используемого для растворения в аммиачно-карбонатных растворах (АКР), показала, что порошок оксида никеля (II) является термически устойчивым, не растворимым в воде, проявляет амфотерные свойства и растворяется только в концентрированных растворах кислот и аммиака [115]. Так как оксид никеля практически не растворим в аммиачно-карбонатных растворах, то в качестве исходного никельсодержащего сырья, представляют интерес только гидроксид никеля (II) и основной карбонат никеля (II). Порошок гидроксида никеля (ТУ 48-3-63-90 (квалификации «Ч»)) представляет собой смесь как β -модификации (формула $\text{Ni}(\text{OH})_2$, структура брусита [116]), так и α -модификации (формула $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидротальцито-подобная структура [116]). Известно [117], что β -форма гидроксида никеля (II) является более устойчивой при обычных условиях, чем α -форма, и имеет плотную слоистую структуру. В

процессе растворения гидроксида никеля (II) в водных аммиачных растворах в результате внедрения молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в межслоевое пространство происходит нарушение (разрыхление или трансформация) кристаллической решетки β -формы и ее переход в α -форму, что значительно повышает скорость растворения. Основной карбонат никеля (ТУ 4466-78) перед термическим разложением требует предварительной отмывки от легкорастворимых примесей. Вследствие переменного состава $x\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot y\text{NiCO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, в процессе термолиза образуются полидисперсные частицы оксида никеля, которые имеют размер от 25 до 60 нм [96]. Поэтому выделение основного карбоната никеля стехиометрического состава: $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$ (дигидроксокарбонат диникеля (II)) упариванием водного раствора аммиачно-карбонатных комплексов никеля, позволяет устранить этот недостаток, так как в результате процесса термического разложения образуются частицы оксида никеля с различием в дисперсности не более ± 2 нм.

Использование гидроксида никеля в качестве никельсодержащего сырья для получения аммиачно-карбонатных комплексов никеля, более предпочтительно по сравнению с ОКН ввиду большего содержания оксида никеля (таблица 1.1).

1.6 Выводы литературного обзора

Анализ литературных источников по вопросам получения и применения ультрадисперсных частиц оксида никеля показал, что в настоящее время данная область исследований привлекает все большее внимание ученых, как в нашей стране, так и за рубежом. Это обусловлено целым рядом уникальных функциональных свойств частиц оксида никеля, которые позволяют использовать их: в аккумуляторных системах, в качестве полупроводника р-типа, сенсорных элементах газовых датчиков, в качестве каталитически активного компонента катализаторов в целом ряде химических синтезов. Оксидно-никелевые катализаторы используются для очистки технологических газов (азота, аргона,

водорода, гелия) от кислорода, угарного газа и аммиака, глубокого окисления метана. Наиболее перспективным направлением использования ультрадисперсного оксида никеля на сегодняшний день является изготовление анодов для твердооксидных топливных элементов, что позволяет значительно повысить их каталитическую активность и снизить себестоимость.

Из трех основных методов получения ультрадисперсного оксида никеля: физического, физико-химического и химического, последний нашел наиболее широкое распространение, так как не требует использования сложного оборудования и дорогостоящих реактивов. Большое внимание уделяется процессам термического разложения кислородсодержащих солей никеля, таких как: сульфаты, ацетаты, оксалаты, нитраты, карбонаты и т.д. Разложение перечисленных солей никеля требует утилизации газообразных продуктов, следовательно, для предотвращения загрязнения окружающей среды необходимо использование дополнительного очистного оборудования. Особое место среди кислородсодержащих солей никеля занимает термическое разложение основных солей никеля, так как побочными продуктами термолиза являются только углекислый газ и пары воды, что делает этот способ относительно экологически безопасным.

Существующие методы получения основного карбоната никеля взаимодействием солей никеля с растворами карбоната или гидроксида щелочного металла также имеют ряд недостатков:

- непостоянство состава получаемого конечного продукта;
- необходимость промывки конечного продукта от мешающих ионов, и как следствие увеличение количества сточных вод.

Поэтому изучение процессов получения основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава по аммиачно-карбонатной технологии и его последующего термического разложения до ультрадисперсного состояния частиц оксида никеля являются, на сегодняшний день, актуальными задачами.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной главе перечислены основные реактивы, методики и лабораторные установки для получения ОКН и ультрадисперсного оксида никеля, а также методы исследования и аппаратура, применяемые для оценки структуры синтезированных соединений и материалов.

2.1 Реактивы и материалы

Как следует из анализа литературных источников (раздел 1.5), использование гидроксида никеля (II), как исходного сырья для получения основного карбоната никеля, и его последующего термического разложения, является наиболее перспективным, так как побочными продуктами термолиза являются только диоксид углерода и пары воды, что делает этот способ экологически безопасным. При выполнении экспериментальной части работы использовались реактивы, перечень которых приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Реактивы и их квалификация

№	Наименование	Формула	Квалификация	ГОСТ
1	Гидроксид никеля (II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Ч	48-3-63-90
2	Гидрокарбонат аммония	NH_4HCO_3	ХЧ	3762-78
3	Аммиак водный	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ЧДА	3760-79
4	Основной карбонат никеля	$\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ч	4466-78
5	Оксид никеля (II)	NiO	Ч	17607-72
6	Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	ЧДА	6259-75
7	Хлороводородная кислота	HCl	ХЧ	3118-67
8	Карбонат натрия	Na_2CO_3	ХЧ	83-79

Предварительные исследования растворимости гидроксида никеля (II), ОКН в АКР показали, что в пересчете на никель, растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ составляет 78%, растворимость ОКН – 49%.

Статистическая обработка результатов проведенных экспериментов для серии опытов из 3–5 измерений проводилась в соответствии с рекомендациями [118] и представлена в Приложении А.

2.2 Методика растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных водных растворах

Экспериментально процесс растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатной смеси изучали гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

2.2.1 Исследование степени растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном растворе гравиметрическим методом

Методика гравиметрического исследования степени растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатной смеси состояла из следующих основных стадий.

В стеклянный реактор емкостью 150 мл, помещенный в термостат с температурой 25°C , вносили навеску гидроксида никеля (II) массой 4 г (фракционный состав 0,50–0,63 мм), а затем приливали 100 мл, термостатированных при 25°C , водных растворов гидрокарбоната аммония (ГКА) и аммиака (АР), после чего реактор герметично закрывали, включали перемешивание и фиксировали время начала реакции. Через заданный интервал времени непрореагировавший осадок гидроксида никеля (II) отделяли фильтрованием, сушили в течение 12 часов при температуре 50°C и прокаливали

до постоянной массы при 500°C. Прокаленный продукт, согласно данным рентгенофазового анализа, представлял собой оксид никеля (II) (номер карточки по базе данных JCPDS 02-1199). Растворение гидроксида никеля (II) в бинарном аммиачно-карбонатном водном растворе количественно оценивали степень растворения α , для чего массу прокаленного продукта пересчитывали на гидроксид никеля (II):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{\text{ос}}}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0}, \quad (2.1)$$

где α – степень растворения; m_0 – масса начальной навески гидроксида никеля (II); $m_{\text{ос}}$ – масса нерастворившегося осадка, в пересчете на гидроксид никеля (II).

С целью определения времени установления равновесия между твердой и жидкой фазами, исследовали зависимость степени растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатной смеси состава 1,05 М NH_4HCO_3 и 1,32 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от времени процесса (рисунок 2.1).

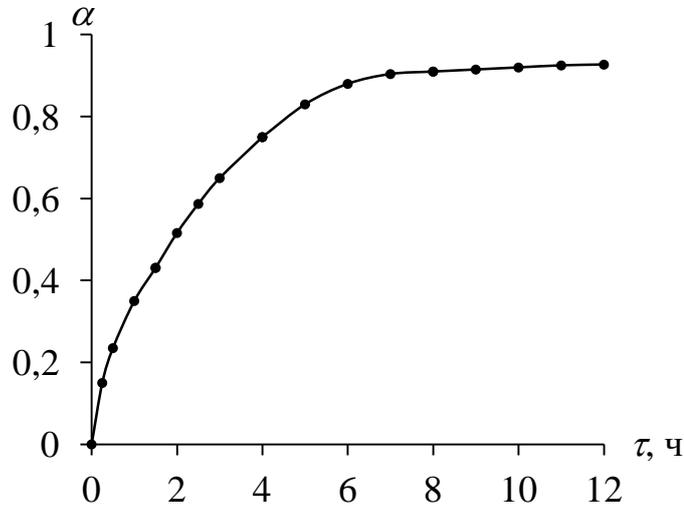


Рисунок 2.1 – Зависимость степени растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатной смеси состава 1,05 М NH_4HCO_3 и 1,32 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от времени процесса

Из зависимости, приведенной на рисунке 2.1, следует, что равновесие между фазами достигалось по истечении 11–12 часов от начала растворения.

Степень растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатных растворах при времени опытов 60–180 минут составляет 0,35–0,65 (рисунок 2.1), что является достаточным для проведения кинетических измерений при изучении влияния концентраций реагентов, их мольного соотношения и температуры.

В таблице 2.2 представлены экспериментальные данные исследования процесса растворения гидроксида никеля (II) в зависимости от состава аммиачно-карбонатной смеси через 60 минут от начала опыта.

Таблица 2.2 – Степень растворения гидроксида никеля (II) в зависимости от состава аммиачно-карбонатной смеси через 60 минут от начала опыта

Исходная концентрация NH_4HCO_3 , М	Исходная концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, М					
	0,28	0,56	0,84	1,12	1,40	1,68
	Степень растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$, α					
0,32	0,14	0,34	0,48	0,61	0,65	0,68
0,48	0,23	0,43	0,58	0,70	0,74	0,77
0,64	0,28	0,45	0,58	0,67	0,73	0,76

При изучении кинетики растворения гидроксида никеля использовали рассчитанные объемы гидрокарбоната аммония и аммиака, с заданными концентрациями NH_4HCO_3 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в реакционной смеси, которые приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Расчетные значения объемов компонентов реакционной смеси для приготовления аммиачно-карбонатных водных растворов с заданными концентрациями NH_4HCO_3 и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, моль/л	Концентрация NH_4HCO_3 , моль/л	Объем компонентов, мл		
		Водный раствор NH_4HCO_3	Водный раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O
1,32	0,000	0	22	78
1,32	0,12	8	22	70
1,32	0,32	21	22	57
1,32	0,53	35	22	43
1,32	0,63	42	22	36
1,32	0,80	53	22	25
1,32	1,05	70	22	8
1,32	1,16	77	22	1
1,32	1,19	79	22	0
0	1,20	80	0	20

На основе гравиметрических данных также рассчитывали степень растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном водном растворе в зависимости от времени опыта.

При изучении влияния температуры на процесс растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатной водной смеси пробы отбирали через 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 минут после начала опыта. По результатам взвешивания высушенных осадков рассчитывали степень превращения гидроксида никеля. Эксперименты проводили для трех температур $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$, полученные результаты представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Степень растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатной смеси в зависимости от времени опыта и температуры

t , °C	Время от начала опыта, мин										
	0	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
	α , масс. доли										
20	0	0,15	0,20	0,24	0,28	0,33	0,38	0,41	0,44	0,49	0,53
30	0	0,28	0,38	0,46	0,52	0,57	0,62	0,65	0,68	0,72	0,78
40	0	0,47	0,64	0,75	0,82	0,88	0,91	0,93	0,94	0,95	0,95

При изучении изменения значений водородного показателя, в процессе растворения гидроксида никеля (II) в АКР, с интервалом 10 секунд регистрировали значения водородного показателя реакционной среды с помощью анализатора жидкости Эксперт-001. Запись экспериментальных данных осуществляли в табличной форме на персональном компьютере. Измерения вели до того момента, когда значение рН становилось постоянным. В процессе работы фиксировали время от начала опыта в секундах с точностью 1 с, и абсолютной погрешностью $\pm 0,03$.

2.2.2 Спектрофотометрическое изучение степени растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном растворе

Спектрофотометрическое изучение изменения концентрации аммиачных комплексов никеля в реакционной смеси в процессе растворения гидроксида никеля (II) проводили по следующей методике.

Навеску гидроксида никеля массой 2 г помещали в стеклянную плоскодонную колбу емкостью 100 мл, далее приливали 70 мл 1,05 М раствора гидрокарбоната аммония, 22 мл 1,32 М раствор аммиака и 8 мл дистиллированной

воды (мольное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 4:5). Для предотвращения улетучивания аммиака, колбу плотно закрывали пробкой, перемешивание реакционной смеси проводили на магнитной мешалке. Далее проводили отбор проб и измерение оптической плотности производили с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. По калибровочной кривой определяли концентрацию аммиачных комплексов Ni^{2+} в реакционной смеси. Методика спектрофотометрического определения аммиачных комплексов никеля представлена в разделе 2.6.1.

2.3 Методика получения основного карбоната никеля

Основной карбонат никеля (ОКН) получали упариванием гомогенного аммиачно-карбонатного водного раствора комплексов Ni^{2+} , начало кипения аммиачно-карбонатной смеси соответствует температуре 86°C . Процесс упаривания изучали по изменению концентрации аммиачных комплексов Ni^{2+} в реакционной смеси спектрофотометрическим методом, используя калибровочную кривую и измеряя оптическую плотность. Аммиачно-карбонатный водный раствор с концентрацией комплекса Ni^{2+} 0,214 М объемом 300 мл упаривали на опытной установке, показанной на рисунке 2.2.

Пары аммиака и воды после отгонки конденсировали с помощью холодильника, затем измеряли объем водного раствора аммиака, отделенного от исходного раствора. После конденсации 10 мл водного раствора аммиака в приемнике (8) из круглодонной колбы (3) через отвод (4) отбирали пробу аммиачного комплекса никеля объемом 7 мл, которую затем спектрофотометрировали.

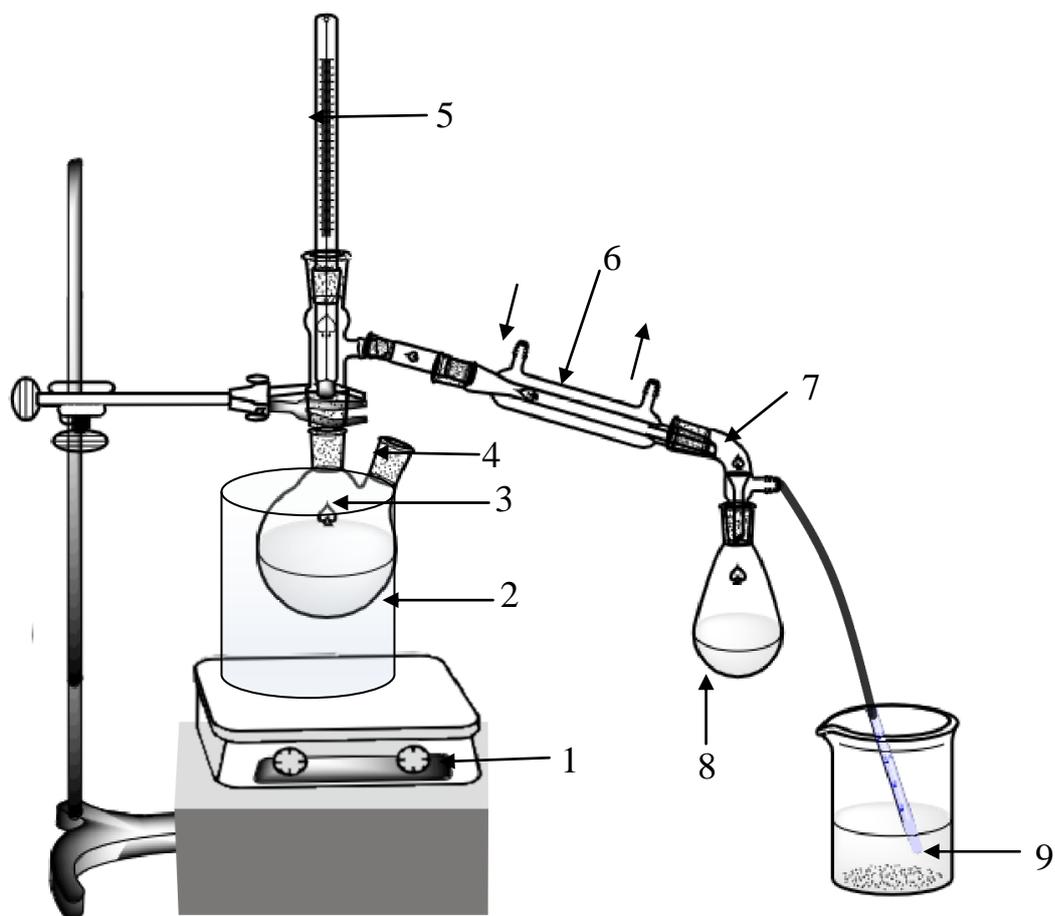


Рисунок 2.2 – Установка для упаривания водного раствора аммиакатных комплексов никеля: 1 – колбонагреватель; 2 – емкость с теплоносителем, 3 – круглодонная колба; 4 – отвод для отбора проб; 5 – термометр, 6 – холодильник, 7 – аллонж, 8 – приемник конденсата, 9 – газозуловительная склянка с водой

Процесс прекращали, когда в реакционном сосуде оставалась 1/10 жидкой фазы. Полученный после упаривания осадок отфильтровывали и предварительно высушивали 24 часа при комнатной температуре, в сушильном шкафу при температуре 60°C, в течение 3 часов, и завершали процесс обезвоживания в эксикаторе в присутствии концентрированной серной кислоты. Результаты измерения оптической плотности, проб, взятых в процессе упаривания аммиакатных комплексов никеля, представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Значения оптической плотности (D_λ) проб раствора аммиачно-карбонатного комплекса никеля в процессе упаривания реакционной смеси

№ пробы	0	1	2	3	4	5	6
$D_{\lambda 370}$	2,573	2,65	2,874	3,0	3,0	1,515	0,936
$D_{\lambda 610}$	1,612	1,66	1,771	1,896	2,161	0,927	0,574
ΣD_λ	4,185	4,31	4,645	4,896	5,161	2,442	1,51

2.4 Определение стехиометрического состава синтезированного основного карбоната никеля

В литературных источниках отмечают существование различных форм основных карбонатов никеля (раздел 1.3), которые можно представить в виде:



Стехиометрический состав полученных осадков основного карбоната никеля определяли по результатам гравиметрических и волюмометрических измерений.

Содержание NiCO_3 в навеске ОКН (m_0) определяли по количеству выделившегося диоксида углерода согласно методике (ГОСТ 13455-91) [119], по калибровочной зависимости $V(\text{CO}_2) = f(n(\text{Na}_2\text{CO}_3))$, представленной на рисунке 2.3. Количество вещества $n(\text{CO}_2) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

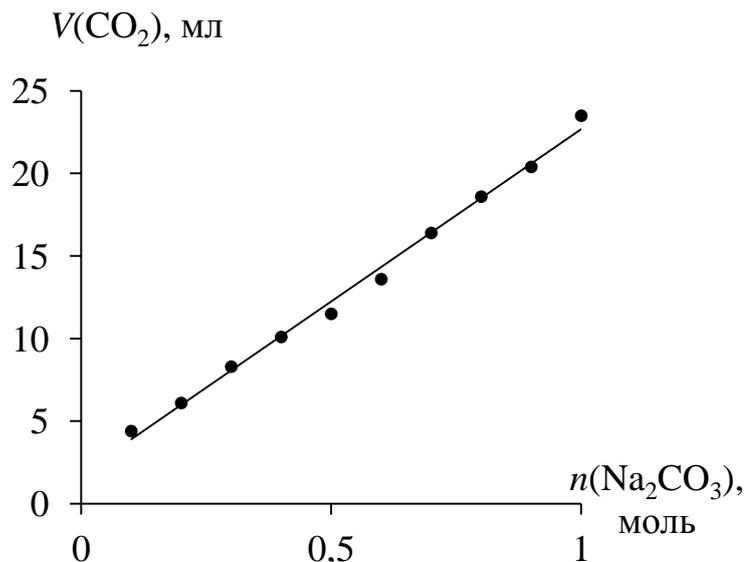


Рисунок 2.3 – Зависимость объема диоксида углерода ($V(\text{CO}_2)$) от числа молей карбоната натрия ($n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$)

Калибровочная зависимость (рисунок 2.3) описывается уравнением линейного тренда:

$$V(\text{CO}_2) = 1,81 + 20,87 \cdot n(\text{CO}_2) \quad (R^2 = 0,991), \quad (2.3)$$

что позволяет выразить число молей NiCO_3 в навеске ОКН через объем, выделившегося углекислого газа, так как $n(\text{CO}_2) = n(\text{NiCO}_3)$, то:

$$n(\text{NiCO}_3) = \frac{V(\text{CO}_2) - 22,60}{19726} \quad (R^2 = 0,994), \quad (2.4)$$

где $V(\text{CO}_2)$ – объем выделившегося диоксида углерода после разложения навески основного карбоната никеля 1 М раствором хлороводородной кислоты, мл.

Содержание $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и гидратной воды в навеске ОКН (m_0) рассчитывали по измерению остаточной массы ($m_{\text{пр.}}$), прокаленной навески ОКН при 500°C в течение 1 часа, по следующему алгоритму.

В прокаленном остатке по результатам РФА (раздел 2.6.3) содержался только оксид никеля ($m_{\text{пр.}}$), образованный в результате термолиза гидроксидной и карбонатной частей ОКН. Согласно материальному балансу по оксиду никеля (II) должно выполняться соотношение:

$$m_{\text{пр}}(\text{NiO}) = m_{\text{пр1}} + m_{\text{пр2}}, \quad (2.5)$$

где $m_{\text{пр1}}$ – масса оксида никеля, полученного в результате термолиза гидроксидной части ОКН; $m_{\text{пр2}}$ – масса оксида никеля, полученного в результате термолиза карбонатной части ОКН.

Число моль оксида никеля, полученного в результате термолиза карбонатной части ОКН $n(\text{NiO})^2$ соответствует числу моль карбонатной части и числу выделившегося диоксида углерода:

$$n(\text{NiO})^2 = n(\text{NiCO}_3) = n(\text{CO}_2), \quad (2.6)$$

тогда число моль оксида никеля $n(\text{NiO})^1$, образованного в результате термолиза гидроксидной части ОКН, можно рассчитать разделив левую и правую части уравнения (2.5) на молярную массу оксида никеля (II):

$$n(\text{NiO})^1 = n_{\text{общ}}(\text{NiO}) - n(\text{NiO})^2 \quad (2.7)$$

Число моль оксида никеля, полученного в результате термолиза гидроксидной части ОКН $n(\text{NiO})^1$ соответствует числу моль $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в гидроксидной части:

$$n(\text{NiO})^1 = n(\text{Ni}(\text{OH})_2), \quad (2.8)$$

или подставляя уравнение (2.8) в уравнение (2.7), с учетом выражения (2.4), получили:

$$n(\text{Ni}(\text{OH})_2) = n_{\text{общ}}(\text{NiO}) - n(\text{NiCO}_3), \quad (2.9)$$

Стехиометрические коэффициенты в выражении (2.2) можно рассчитать, как отношение карбонатной и гидроксидных частей в ОКН:

$$\frac{n(\text{NiCO}_3)}{n(\text{Ni}(\text{OH})_2)} = \frac{x}{y} = \frac{n(\text{CO}_2)}{(n_{\text{общ}}(\text{NiO}) - n(\text{CO}_2))} \quad (2.10)$$

где

$$n_{\text{общ}}(\text{NiO}) = \frac{m_{\text{пр}}}{M(\text{NiO})}. \quad (2.11)$$

Учитывая, что в процессе термолиза ОКН потеря массы образца происходила в результате удаления диоксида углерода из карбонатной части и воды из гидроксидной части, а также гидратной воды, тогда число моль гидратной воды ($n(\text{H}_2\text{O})$) можно рассчитать по уравнению (2.12):

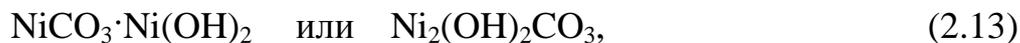
$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_0 - n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{NiCO}_3) - (n_{\text{общ}}(\text{NiO}) - n(\text{CO}_2)) \cdot M(\text{Ni}(\text{OH})_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.12)$$

Достоверность результатов оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений.

Среднее значение объёма выделившегося углекислого газа $V(\text{CO}_2) = 69,42$ мл; среднее значение числа моль карбоната никеля $n(\text{NiCO}_3) = 0,0028$ моль, рассчитанного по уравнению (2.4); масса навески ОКН $m_0 = 1,05$ г; масса прокаленного осадка $m_{\text{пр}} = 0,26$ г (масса NiO).

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных в серии из пяти измерений приведена в Приложении Б.

В образце ОКН, приготовленном согласно методике (раздел 2.3), общего состава $x\text{NiCO}_3 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, гидратная вода полностью отсутствует ($z = 0$). Отношение карбонатной и гидроксидной частей в ОКН, рассчитанное по уравнению (2.10), равно $1,00 \pm 0,07$, т.е. $x = y$, следовательно, формула основного карбоната никеля имеет вид:



и, согласно номенклатуре IUPAC, соответствует названию – дигидроксокарбонат диникеля (II).

2.5 Методика получения ультрадисперсного оксида никеля

Навеску основного карбоната никеля (дигидроксокарбонат диникеля (II)) массой 2 г всыпали в кварцевую пробирку, которую помещали в фарфоровый тигель. Тигель устанавливали в камерную печь СНОЛ 12/16. Термическое разложение порошка ОКН проводили со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, с последующей изотермической выдержкой в течение 30 минут при температурах – 300, 350, 400, 450 и 500 $^\circ\text{C}$ (охлаждение вместе с печью). Полученные образцы исследовали физико-химическими методами анализа.

2.6 Физико-химические методы анализа

Для исследования физико-химических свойств основного карбоната никеля и продуктов его термического разложения использовали комплекс физико-химических методов анализа [120-126].

2.6.1 Спектрофотометрический метод

Измерение оптической плотности проводили с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ с шагом сканирования 1 нм, в диапазоне 190-1000 нм [120].

Для построения калибровочной кривой готовили серию растворов аммиачно-карбонатных комплексов никеля с заданным содержанием основного вещества и измеряли оптическую плотность. Навеску гидроксида никеля массой 2 г помещали в стеклянную плоскодонную колбу емкостью 100 мл, далее приливали 70 мл 1,05 М раствора гидрокарбоната аммония, 22 мл 1,32 М раствора аммиака и 8 мл дистиллированной воды (мольное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет 4:5). Чтобы предотвратить улетучивание аммиака колба плотно закрывалась пробкой, перемешивание реакционной смеси проводилось на магнитной мешалке при температуре $20 \pm 0,1$ °С до полного растворения гидроксида никеля. Затем из полученного раствора с концентрацией Ni^{2+} 0,216 М, путем разбавления, готовили серию растворов с концентрациями: 0,022; 0,043; 0,065; 0,086; 0,108; 0,129; 0,151; 0,173; 0,194; 0,216 М, и измеряли оптическую плотность в диапазоне 190–1000 нм с шагом сканирования 1 нм. Полученные зависимости представлены на рисунке 2.4.

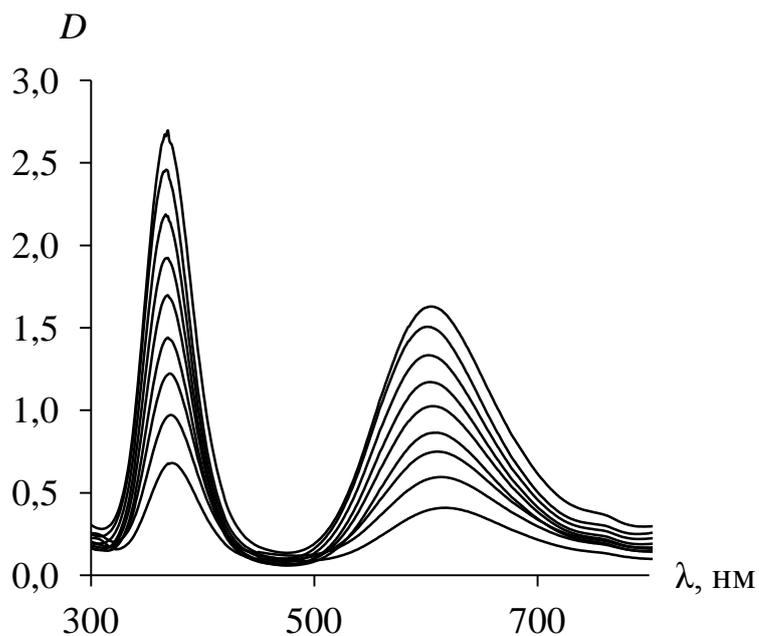


Рисунок 2.4 – Зависимость оптической плотности от длины волны при различных концентрациях комплексообразователя Ni^{2+} :

1 – 0,216 М; 2 – 0,194 М; 3 – 0,173 М; 4 – 0,151 М; 5 – 0,129 М;

6 – 0,108 М; 7 – 0,086 М; 8 – 0,065 М; 9 – 0,043 М

Как видно из рисунка 2.4, на спектрограмме существуют два максимума интенсивности светопоглощения, расположенные в интервалах 365–375 нм и 600–620 нм.

Максимальные значения оптической плотности (при 365–375 нм и 600–620 нм) в зависимости от концентрации комплексообразователя Ni^{2+} представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Длина волны максимумов светопоглощения в зависимости от концентрации растворов аммиакатных комплексов никеля

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Концентрация комплексообразователя Ni^{2+} , моль/л	0,022	0,043	0,065	0,086	0,108	0,129	0,151	0,173	0,194	0,216
длина волны максимума λ_1	376	373	371	371	369	369	369	367	367	369
Оптическая плотность D_1 для максимума λ_1	0,31	0,68	0,97	1,22	1,44	1,70	1,92	2,19	2,46	2,70
длина волны максимума λ_2	622	618	613	611	610	607	604	602	603	605
Оптическая плотность D_2 для максимума λ_2	0,18	0,41	0,6	0,75	0,864	1,03	1,17	1,33	1,51	1,63
Отношение D_{370}/D_{610}	1,69	1,66	1,63	1,63	1,67	1,66	1,64	1,64	1,63	1,65

Зависимость суммы оптических плотностей при длинах волн 370 и 610 нм от концентрации комплексообразователя Ni^{2+} , представлены на рисунке 2.4.

Обработка экспериментальных данных проводили методом наименьших квадратов, получено уравнение аппроксимации:

$$\sum D = 19,54 \cdot C + 0,011. \quad (2.14)$$

Расчет концентраций аммиакатных комплексов никеля проводили по уравнению:

$$C = \frac{\sum D - 0,011}{19,54}, \quad (2.15)$$

на основании суммарного значения оптических плотностей ΣD при длинах волн 370 и 610 нм.

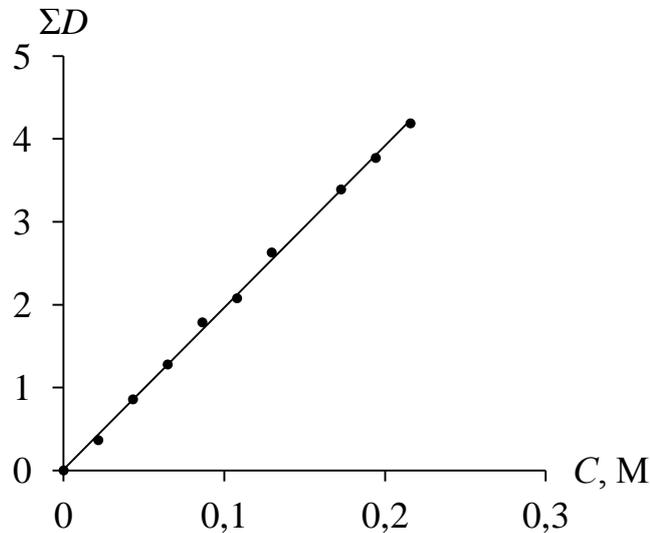


Рисунок 2.5 – Зависимость суммарного значения оптических плотностей при длинах волн 370 и 610 нм от концентрации комплексобразователя Ni^{2+}

2.6.2 Методика проведения седиментационного анализа частиц

Для определения размера частиц гидроксида никеля (ТУ 48-3-63-90) в водно-глицериновой смеси использовали метод седиментационного анализа [121] (методика измерения приведена в Приложении В).

Навеску гидроксида никеля, массой 0,5 грамм помещали в химический стакан и приливали 70 мл 50%-ного водно-глицеринового раствора. Перемешивали полученную суспензию. Ставили стакан на торсионные весы и начинали измерения массы осевшего гидроксида никеля в течение 5–15 минут, через каждые 20 секунд. Проводили серию опытов из 5 измерений.

На основе экспериментальных данных седиментационного анализа гидроксида никеля были построены дифференциальная кривая распределения частиц по размеру, которая показана на рисунке 2.6.

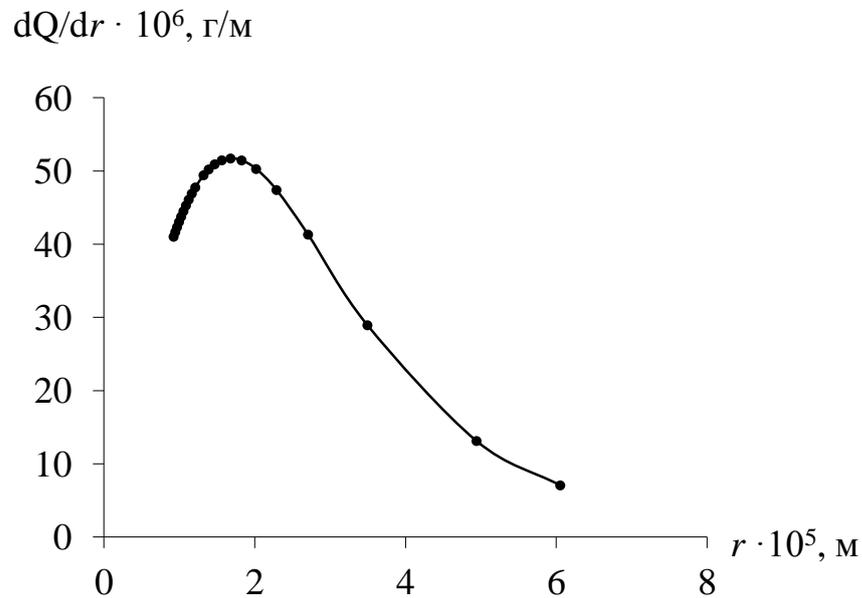


Рисунок 2.6 – Дифференциальная кривая распределения частиц гидроксида никеля (II) по размеру

Как видно из рисунка 2.6, наибольшая плотность распределения частиц гидроксида никеля лежит в интервале 15–25 мкм.

2.6.3 Комплексный термогравиметрический анализ основного карбоната никеля

Термогравиметрический анализ основного карбоната никеля стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ проводили в среде аргона в режиме линейного подъёма температуры на дериватографе Diamond TG/DTA (“PerkinElmer”, США). Исследования выполнялись в интервале температур

50–1000 °С при скорости нагрева 15°С/мин. При проведении анализа навески образцов 0,50 мг помещали в платиновые тигли, используя в качестве термоинертного вещества прокалённый при 1400°С оксид алюминия [122].

Термограммы основного карбоната никеля и гидроксида никеля (II) представлены на рисунках 2.7 и 2.8.

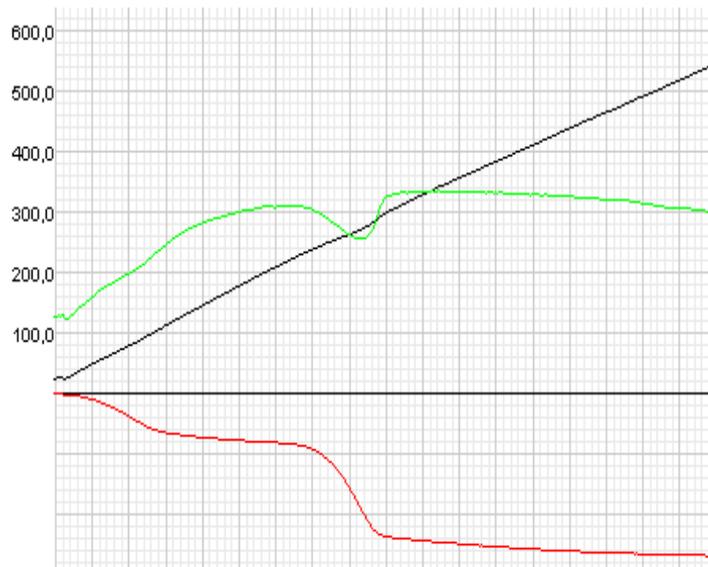


Рисунок 2.7 – Термограмма образца основного карбоната никеля состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$



Рисунок 2.8 – Термограмма образца гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$

2.6.4 Рентгенофазовый анализ

Метод рентгенофазового анализа использовали для определения фазового состава, дисперсности (размеров когерентного рассеяния) исходных соединений и продуктов их термического разложения. Съёмка образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (Cu K₂ - излучение, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор на отражённом луче) со скоростью сканирования 2°/мин. Идентификацию фаз, количественное содержание которых в исследуемых образцах превышает 5 масс.%, осуществляли с использованием базы данных JCPDS [123].

Рентгенограмма основного карбоната никеля представлена на рисунке 2.9.

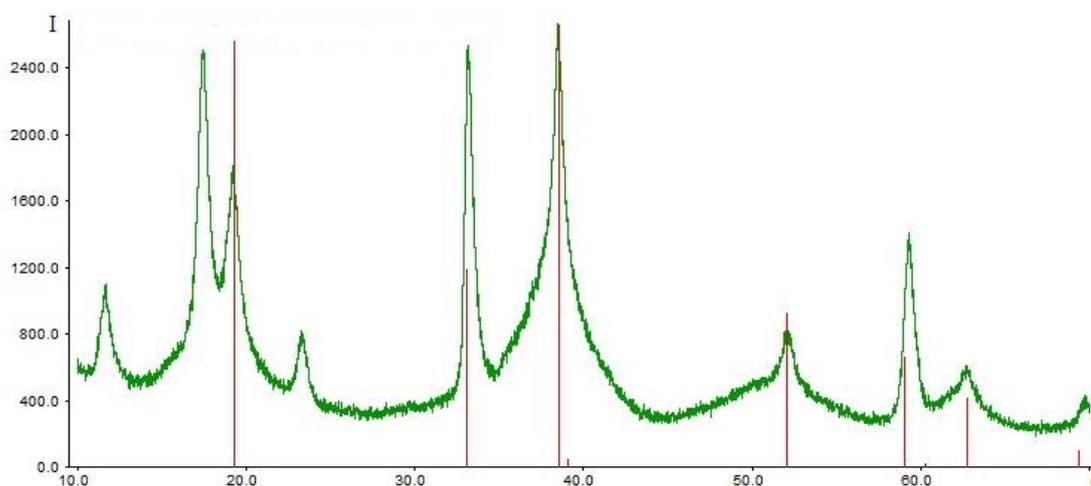


Рисунок 2.9 – Рентгенограмма основного карбоната никеля

Результаты рентгенофазового анализа основного карбоната никеля приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты рентгенофазового анализа основного карбоната никеля

Объект исследования	Номер карточки по базе данных JCPDS	Качественный состав объектов исследования
Основной карбонат никеля	3807-14	$\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
Ультрадисперсный оксид никеля	02-1199	NiO

Рентгенограмма ультрадисперсного оксида никеля, полученного термическим разложением ОКН представлена на рисунке 2.10.

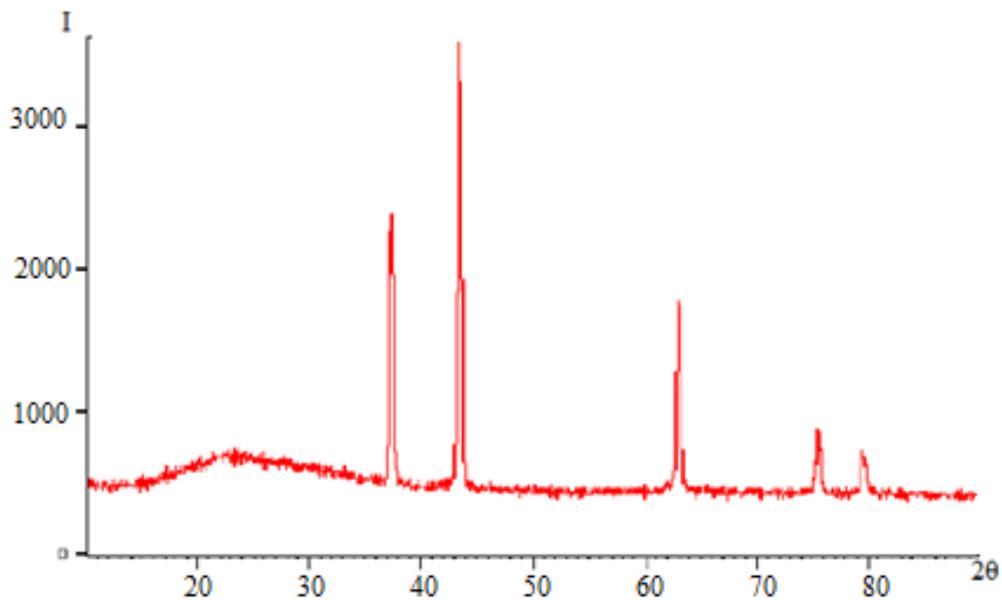


Рисунок 2.10 – Рентгенограмма ультрадисперсного оксида никеля

Расчёт размеров частиц (α , Å) компонентов, входящих в состав изучаемых объектов, проводили на основе метода измерения уширения дифракционных линий [123, 124] с использованием соотношения:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.16)$$

где: λ – длина волны рентгеновского излучения, Å ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54$ Å); β – уширение рентгеновских линий, обусловленное малым размером частиц, рад; θ – угол дифракции, °.

С практической точки зрения наиболее важным инструментом для оценки реальной структуры и размера частиц является измерение уширения дифракционных отражений.

Исходя из экспериментально определенной величины истинного физического уширения линии β , определяли средний размер частиц D в исследуемом образце, используя уравнения Селякова-Шеррера:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.17)$$

где: K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), равный 0,94.

Анализ уширения и формы рентгеновского дифракционного профиля позволил провести количественную оценку полидисперсности (распределения частиц по размерам) и дефектности в анализируемом веществе [124].

2.6.5 Метод ИК-спектроскопии

Инфракрасную спектроскопию использовали для качественного и количественного анализа смесей веществ, межмолекулярных взаимодействий и кинетики химических реакций [123].

Объекты исследовались методом молекулярной спектроскопии в области инфракрасного излучения, с использованием ИК-Фурье спектрометра [125]. ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре ФСФ 1201.

Регистрация спектров производилась по программе, заложенной в память компьютера прибора. Количество сканов – 20. Разрешение – 4 см^{-1} . Усиление – 3.

Проба исследуемого образца помещалась в агатовую ступку, где растиралась с бромистым калием в среде хлороформа. Степень измельчения контролировали в поле зрения микроскопа МБС-10 (увеличение в 56 раз). После тщательного растирания полученную смесь прессовали в микротаблетку. Исследования проводили в волновом диапазоне $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$.

2.6.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования образцов проводили методом ПЭМ на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония). Приготовленную взвесь образцов распыляли на углеродную подложку, закрепленную на медной сетке. Обзорные снимки получали при небольших увеличениях (5.000–20.000). Для более детального изучения структуры и наблюдения следов атомных плоскостей использовали прямое увеличение 400.000–600.000. Применение метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволило получить важную информацию о морфологии частиц материала, форме, размерах частиц [126].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В главе 3 описаны результаты модельных экспериментов по исследованию процесса растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных водных растворах. Представлены результаты исследования синтеза основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава, и процесса термического разложения ОКН с последующим получением ультрадисперсного оксида никеля в виде порошка.

Для разработки технологического процесса растворения гидроксида никеля (II), исследовали влияние различных факторов на растворимость гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе, такие как:

- содержание исходных компонентов в аммиачно-карбонатной смеси;
- соотношение исходных компонентов (гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака) в аммиачно-карбонатной смеси;
- время проведения процесса растворения;
- температура проведения процесса.

3.1 Изучение природы химических связей в оксиде, гидроксиде и основном карбонате никеля (II) методом ИК- спектроскопии

Для выяснения механизмов растворения соединений никеля (II) в аммиачно-карбонатных растворах были получены инфракрасные спектры порошков оксида никеля, гидроксида никеля и основного карбоната никеля, которые представлены на рисунке 3.1.

ИК - спектр оксида никеля (рисунок 3.1, кривая-1) характерные пики при $418,57 \text{ см}^{-1}$, $677,04 \text{ см}^{-1}$, $1637,65 \text{ см}^{-1}$, $2998,91 \text{ см}^{-1}$, $3439,26 \text{ см}^{-1}$. Полоса при $418,57 \text{ см}^{-1}$ соответствует связи Ni-O [127-130].

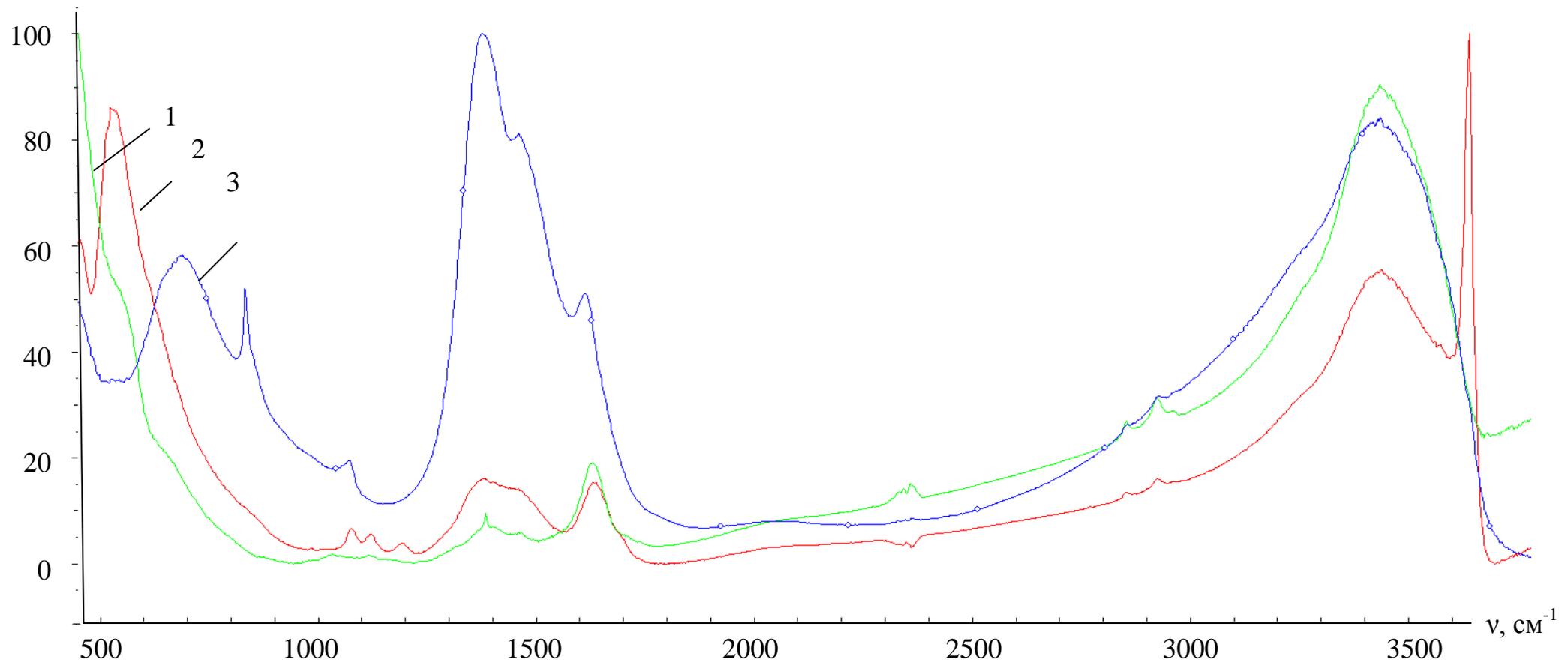


Рисунок 3.1 – ИК-спектры: 1 – оксида никеля, 2 – гидроксида никеля, 3 – основного карбоната никеля

Сравнивая вид интенсивностей полос поглощения ИК-спектров образцов оксида никеля (II), гидроксида никеля (II) и основного карбоната никеля (II) (рисунок 3.1), можно отметить следующие особенности. Интенсивность полосы при $410\text{--}450\text{ см}^{-1}$ в спектре оксида никеля (валентные колебания Ni-O, рисунок 3.1, кривая 1) значительно выше, чем в ИК-спектрах двух других образцов (рисунок 3.1, кривые 2 и 3), где наблюдается постепенное уменьшение интенсивности, которое связано с влиянием карбонатных и гидроксидных групп в составе этих молекул (при 725 , 840 и $1410\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ для карбоксильной группы, $3200\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания OH-группы и $1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания OH-групп). Пик при 526 см^{-1} характеризует наличие валентных колебаний связи Ni-O и деформационных колебаний скелета Ni-O-H. В спектре порошка гидроксида никеля (II) (ТУ 48-3-63-90 (квалификации «Ч»)) (рисунок 3.1, кривая 2) присутствуют пики, соответствующие как β -модификации, так и α -модификации (раздел 1.5). В области 3630 см^{-1} наблюдается узкая полоса, которая относится к валентным колебаниям несвязанной OH-группы, а также β -модификации Ni(OH)₂. В спектре основного карбоната никеля (рисунок 3.1, кривая 3) наблюдается максимум интенсивности (656 см^{-1}), который относится только к деформационным колебаниям (Ni-O-H) и соответствует α -модификации Ni(OH)₂, что также подтверждает вывод об изменении формы кристаллической решетки. Более диффузная спектральная полоса наблюдается при 3500 см^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям OH-группы в составе α -модификации гидроксида никеля. Она становится менее интенсивной, что связано со снижением концентрации несвязанных OH-групп в образце. При добавлении гидрата аммиака, образуется октаэдрический аква-аммиакатный комплекс никеля (II) [131]. Однако, степень растворения гидроксида никеля (II) в водно-аммиачном растворе (1,32 М) при 20°C составляет 0,12, а в бинарной смеси (гидрокарбонат аммония 1,05 М и водный раствор аммиака 1,32 М) достигает 0,92. Таким образом, присутствие гидрокарбонат ионов в аммиачно-карбонатном растворе способствует не только изменению, но, и последующему разрушению

кристаллической решетки гидроксида никеля (II), а также разрыву ионно-ковалентной связи в молекулах $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и образованию смешанного билигандного аква-аммиакатного комплекса [132].

3.2 Физико-химические аспекты растворения гидроксида никеля в водных растворах гидрокарбоната аммония и аммиака

Зависимости степени растворения гидроксида никеля (II) при различных концентрациях водного раствора аммиака и значениях концентраций гидрокарбоната аммония: 0,32; 0,64; 1,05 и 1,10 М в аммиачно-карбонатном растворе представлены на рисунке 3.2.

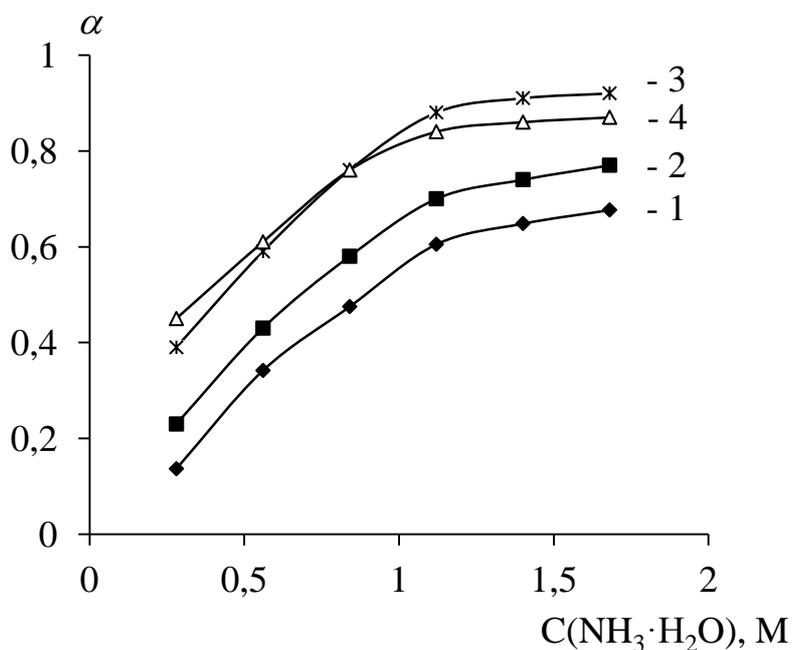


Рисунок 3.2 – Зависимость степени растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от концентрации аммиака, при начальных концентрациях NH_4HCO_3 в исходной смеси:

1 – 0,32 М, 2 – 0,64 М, 3 – 1,05 М, 4 – 1,10 М

Как следует из данных, представленных на рисунке 3.2, степень растворения гидроксида никеля (II) максимальна при концентрации NH_4HCO_3 1,05 М и возрастает с увеличением концентрации раствора аммиака до 1,32 М. Дальнейшее увеличение содержания компонентов в смеси, не приводит к заметному изменению степени растворения. Значения степени растворения гидроксида никеля (II) и водородного показателя (методика проведения эксперимента приведена в разделе 2.2), в зависимости от начальных концентраций гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака, через 12 часов от начала опыта представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения степени растворения гидроксида никеля (II) в АКР и водородного показателя через 12 часов от начала опыта

Номер опыта		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Начальный состав аммиачно-карбонатной смеси	$\text{C}(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$, М	-	0,12	0,32	0,53	0,64	0,80	1,19	1,05	1,50
	$\text{C}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, М	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	-
Через 12 часов от начала опыта	α	0,12	0,61	0,64	0,88	0,90	0,91	0,87	0,92	0,23
	pH	12,15	11,62	11,57	11,12	10,96	10,80	10,46	10,61	7,71

Как следует из данных таблице 3.1, степень растворения достигает максимума при концентрациях гидрокарбоната аммония 1,05 М и аммиака 1,32 М (данные таблицы 3.1, опыт 7). В двухкомпонентных водных растворах аммиака с концентрацией 1,32 М (таблица 3.1, опыт 1) и гидрокарбоната аммония с концентрацией 1,5 М (таблица 3.1, опыт 9), степень растворения гидроксида

никеля (II) меньше, чем в их смесях. Поэтому дальнейшее исследование механизма и кинетики растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в АКР проводили в смеси состава: гидрокарбонат аммония 1,05 М и аммиак 1,32 М.

Для выяснения физико-химических причин растворения гидроксида никеля в АКР использовали результаты спектрофотометрических исследований (раздел 2.2.2). Зависимость оптической плотности раствора аммиачно-карбонатного комплекса $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]\text{CO}_3$ с концентрацией Ni^{2+} 0,34 М от длины волны приведена на рисунке 3.3 (спектрограмма 3). Для объяснения влияния природы аниона на положения максимумов полос поглощения в аммиачно-карбонатных комплексах никеля рассмотрим рисунок 3.3 (спектрограммы 2-4).

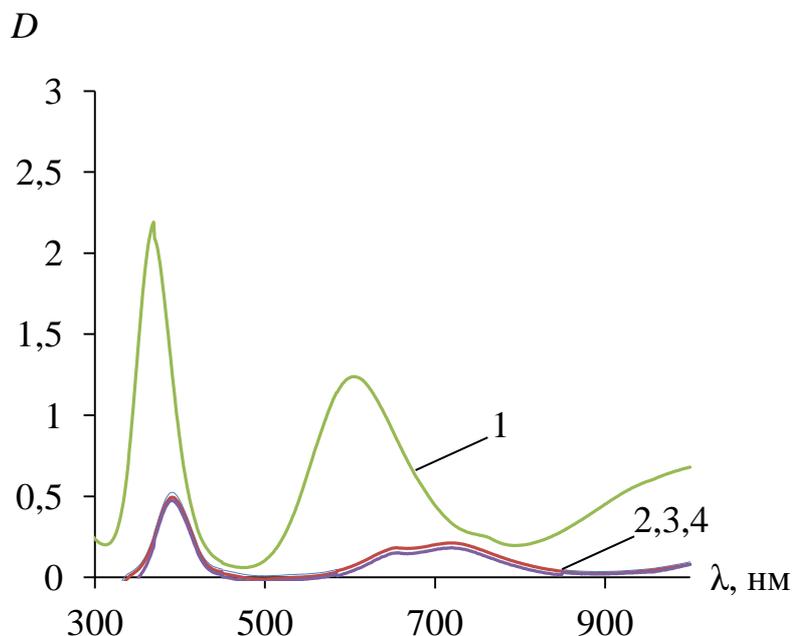


Рисунок 3.3 – Зависимость оптической плотности от длины волны для водных растворов: 1– $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]\text{CO}_3$ (0,34 М); 2 – NiSO_4 (0,1 М); 3 – NiCl_2 (0,1 М); 4 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 М)

Как видно из рисунка 3.3 (спектрограмма 1) на спектрограмме присутствуют два максимума интенсивности светопоглощения, соответствующие интервалам длин волн 365–375 и 600–620 нм. По данным Бьеррума [133], в области ближнего ультрафиолета (365–375 нм) поглощение электромагнитного

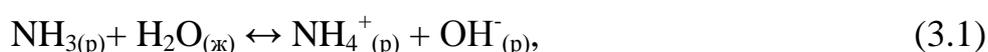
излучения обусловлено присутствием только билигандных катионов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, а в видимой области (500–700 нм) смесью комплексных форм $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Традиционный количественный подход к анализу формы полос в спектрах поглощения, основанный на принципе Франка-Кондона и теории кристаллического поля, не объясняет наличие двойных пиков на рисунке 3.3 (спектрограммы 2-4). Авторы работы [131], расчетами октаэдрической модели никелевых комплексов, показали, что наличие двух пиков поглощения связано с электронными переходами, которые обусловлены присутствием не только аммиакатного, но и аква-комплекса никеля (II). Это дает основание считать, что полоса поглощения (рисунок 3.3, спектрограмма 1) также является результатом наложения двух полос. Из рисунка 3.3 (спектрограммы 2-4) можно видеть, что для водных растворов сульфата, хлорида и нитрата никеля (II) с концентрациями 0,1 М, независимо от природы аниона, положение максимумов полос поглощения в спектрах совпадает, а введение аммиака и образование более прочных аммиачных комплексов приводит к смещению положения пиков в сторону ультрафиолетовой области (рисунок 3.3, спектрограмма 1). Таким образом, при растворении гидроксида никеля (II) в водно-аммиачной и аммиачно-карбонатной средах, согласно данным авторов работы [117], в результате интеркаляции молекул воды и аммиака в межслоевое пространство кристаллов гидроксида никеля образуется гидратированная форма гидроксида никеля, которая может быть представлена формулой $-\text{[Ni}(\text{H}_2\text{O})_x\text{]}(\text{OH})_2$, ($0,1 \leq x \leq 0,4$).

Анализ возможности образования комплексов в водных растворах никеля (II) с позиций теории кристаллического поля и применение временного подхода [131], к объяснению происхождения средней полосы в спектрах поглощения $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, дает более глубокое понимание и объяснение экспериментальных данных, полученных с помощью электронной спектроскопии.

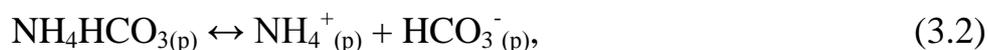
3.3 Аналитическое описание термодинамики процесса растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе

Для объяснения влияния начального состава АКР на степень растворения гидроксида никеля (II) были проведены расчеты равновесных концентраций молекул и ионов в растворе [134]. В рассматриваемой системе возможно протекание следующих реакций:

ионизации аммиака:



диссоциации гидрокарбоната аммония:



протолитического взаимодействия катиона аммония и гидрокарбонат-аниона с водой:



ионизации угольной кислоты по первой ступени:



ионизации угольной кислоты по второй ступени



автопротолиза воды:



Константы ионизации для процессов (3.1), (3.4)–(3.6) при 298 К, по данным [135], составляли: $K_b(\text{NH}_3) = 1,80 \cdot 10^{-5}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,45 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,86 \cdot 10^{-11}$. Константа гидролиза NH_4HCO_3 (K_Γ) рассчитывалась по формуле:

$$K_\Gamma = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot K_b} \quad (3.7)$$

и при указанных значениях констант ионизации составила $K_\Gamma = 1,25 \cdot 10^{-3}$.

Поскольку константа гидролиза и константа ионизации аммиака значительно превышают константы ионизации H_2CO_3 и автопротолиза воды, можно предположить, что процессы (3.1)–(3.3) являются определяющими в

равновесной смеси, и для упрощения расчетов остальными реакциями (3.4)–(3.6) можно пренебречь. Почти все количество образующегося по уравнению (3.3) диоксида углерода находится в виде гидратированных молекул $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и лишь незначительная часть образует угольную кислоту [136], поэтому основной формой считали $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для расчета равновесных концентраций частиц исследуемой системы введем следующие обозначения: C_{NH_3} – начальная концентрация водного раствора аммиака; $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}$ начальная концентрация гидрокарбоната аммония в растворе, вследствие практически полной ионизации NH_4HCO_3 в растворе, концентрация ионов NH_4^+ и HCO_3^- , образующихся по уравнению (3.2), также равны $C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3}$; Y – концентрации ионов NH_4^+ и OH^- , образующихся в результате ионизации аммиака (3.1) (согласно стехиометрическому соотношению уравнения 3.1, концентрации этих ионов одинаковы); X – концентрации диоксида углерода и аммиака в растворе, образующихся в результате процесса гидролиза (3.3), которые также одинаковы.

Уравнения материального баланса для частиц, определяющих равновесие в аммиачно-карбонатной смеси, имеют вид:

$$[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - Y + X \quad (3.8)$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y \quad (3.9)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X \quad (3.10)$$

$$[\text{CO}_2] = X \quad (3.11)$$

$$[\text{OH}^-] = Y \quad (3.12)$$

После подстановки равновесных концентраций в выражения концентрационных констант ионизации и гидролиза получаем:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y)Y}{(C_{\text{NH}_3} - Y + X)}, \quad (3.13)$$

$$K_\Gamma = \frac{[\text{NH}_3][\text{CO}_2]}{[\text{NH}_4^+][\text{HCO}_3^-]} = \frac{(C_{\text{NH}_3} - Y + X)X}{(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X + Y)(C_{\text{NH}_4\text{HCO}_3} - X)}. \quad (3.14)$$

Решение системы уравнений (3.13), (3.14) позволило рассчитать равновесные концентрации компонентов аммиачно-карбонатной смеси и значение водородного показателя в опытах 2, 4, 6–8 (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты расчета равновесного состава и значений водородного показателя аммиачно-карбонатной смеси

Номер опыта		2	4	6	7	8
Концентрации равновесных форм в аммиачно-карбонатной смеси, моль/л (расчет) и значения водородного показателя аммиачно-карбонатной смеси	$X \cdot 10^3$	4,24	18,74	28,28	37,12	42,07
	$Y \cdot 10^3$	4,87	4,84	4,82	4,81	4,80
	$[\text{NH}_3]$	1,32	1,34	1,35	1,36	1,36
рН (расчет)		11,69	11,68	11,68	11,68	11,68
рН (эксперимент)		11,62	11,61	11,61	11,55	11,46

Как следует из данных таблицы 3.2, расчетные и экспериментальные значения рН близки (расхождения не превышают 2%), что свидетельствует о корректности сделанных допущений и в целом предложенного подхода описания ионно-молекулярного равновесия в аммиачно-карбонатных смесях.

На рисунке 3.4 представлено изменение значения водородного показателя с течением времени для трех температур (методика измерения представлена в разделе 2.2.1).

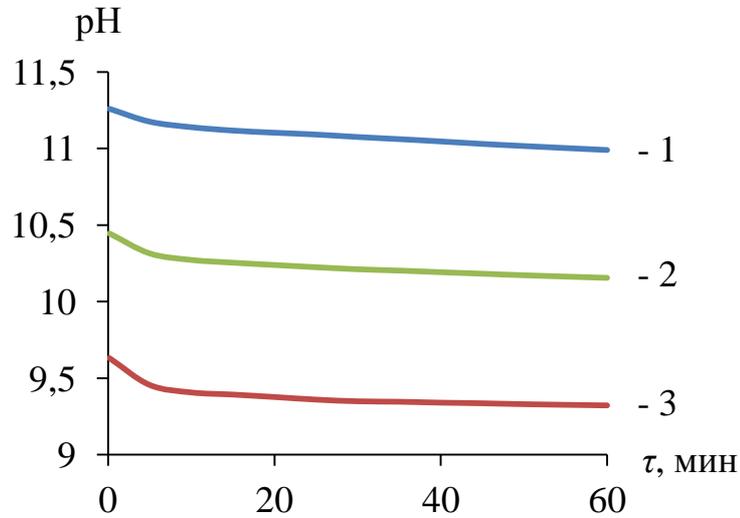
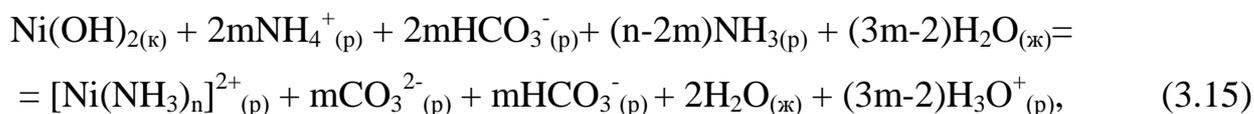


Рисунок 3.4 – Изменение значения водородного показателя с течением времени для температур: 1 – 20°C; 2 – 30°C, 3 – 40°C

Как следует из данных таблиц 3.1 и 3.2, в процессе растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатных смесях наблюдается уменьшение величины pH, что обусловлено, уменьшением концентрации аммиака в водном растворе в результате образования устойчивых аммиакатных комплексов никеля, это сопоставимо с результатами, представленными на рисунке 3.4. Наиболее значительные изменения pH наблюдаются в растворах с высоким содержанием гидрокарбоната аммония. Для составления стехиометрического уравнения растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном растворе необходимо определить полноту нейтрализации гидрокарбонат-ионов. Для этого использовали распределительную диаграмму [137], согласно которой, в исследованном интервале pH (10,46–11,62) содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов в водном растворе, примерно одинаково. Это позволяет предположить равенство количеств ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} (обозначаемых m) в аммиачно-карбонатной смеси после завершения растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Тогда процесс растворения гидроксида никеля (II) можно описать стехиометрическим уравнением (3.15).



где n – число лигандов в аммиакатном комплексе никеля (II).

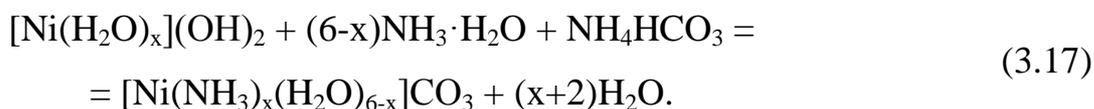
Уменьшение значения водородного показателя в процессе растворения гидроксида никеля (II) в опытах 2, 4, 6–8 (данные таблицы 3.1), с одной стороны обусловлено образованием ионов гидроксония, согласно уравнению (3.15), а с другой – аммиакатных комплексов никеля (II) с большим числом лигандов. Расчет среднего числа лигандов в аммиакатных комплексах никеля на основе количества связанного аммиака показал, что среднее число лигандов NH_3 в комплексе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ не превышает 6, это также подтверждается данными спектрофотометрического анализа (раздел. 2.2.2).

3.4 Исследование кинетики процесса растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе

Процесс растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном водном растворе включает две стадии. На первой стадии протекает реакция гидратация гидроксида никеля (II) с образованием $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$ (уравнение 3.16):



На второй стадии протекает реакция растворения гидрата гидроксида никеля с образованием различных форм аква-аммиакатных комплексов [17] (уравнение 3.17):



Также возможен и процесс растворения гидроксида никеля с образованием аква-аммиакатных комплексов, согласно уравнению (3.18):



Экспериментальные данные о степени растворения гидроксида никеля (II) в зависимости от состава раствора и времени процесса представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Экспериментальные данные о степени растворения (α) гидроксида никеля (II) при 20°C

Концентрация компонентов АКР, моль/л		Время τ , мин					
		30	60	90	120	150	180
NH_4HCO_3	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	α					
1,05	1,32	0,72	0,86	0,88	0,91	0,92	0,92
0,80	1,32	0,35	0,59	0,77	0,82	0,90	0,92
0,53	1,32	0,42	0,65	0,73	0,83	0,88	0,88
0,24	1,32	0,36	0,49	0,55	0,58	0,60	0,61

Как видно из данных, представленных в таблице 3.3, для всех исследованных составов АКР с увеличением времени растворения до 150 минут степень растворения гидроксида никеля (II) возрастает, однако в дальнейшем изменения степени растворения практически не наблюдается. Это дает основание ограничить длительность проведения технологического процесса интервалом времени 120–150 минут.

Опыты по изучению влияния температуры на кинетику растворения гидроксида никеля (II) проводили в аммиачно-карбонатном растворе с содержанием гидрокарбоната аммония 1,05 М и водного раствора аммиака 1,32 М. Изменение массы $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при растворении в АКР при времени опыта 60 минут для трех температур, представлены на рисунке 3.5.

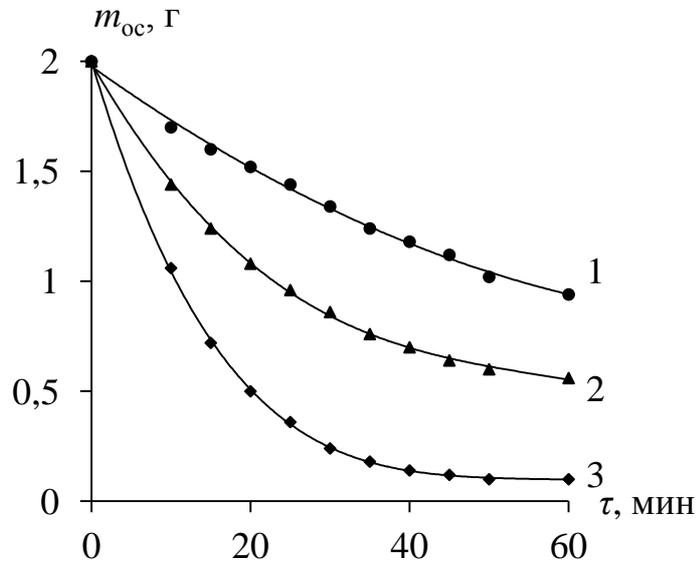


Рисунок 3.5 – Изменение массы гидроксида никеля от времени и температуры: 1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C

Масса Ni^{2+} ($m_{\text{р-р}}$) в жидкой фазе в виде аква-аммиакатных комплексов (результаты спектрофотометрических измерений) в зависимости от времени и температуры опытов, представлена на рисунке 3.6.

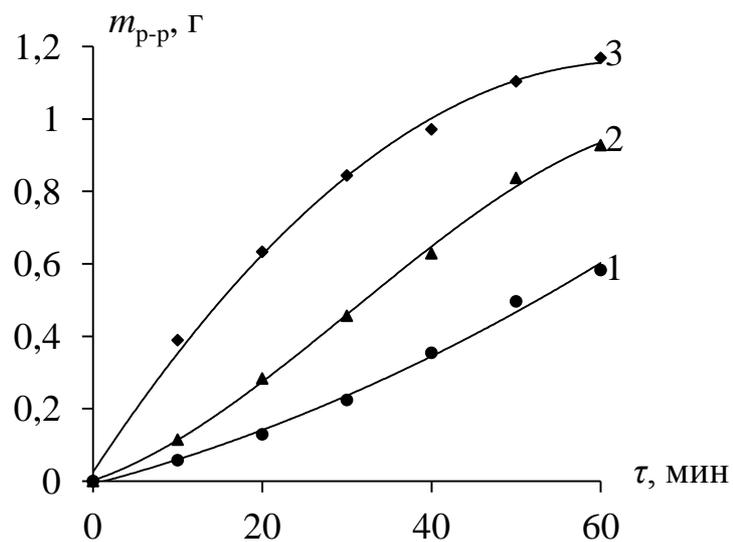


Рисунок 3.6 – Масса Ni^{2+} в виде аква-аммиакатных комплексов (жидкая фаза), в зависимости от времени и температуры опытов:

1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C

Реакционная смесь представляет собой суспензию, состоящую из прореагировавшего гидроксида никеля, гидратированной формы гидроксида никеля и аква-аммиакатных комплексов. Следовательно, масса образовавшейся гидратированной формы гидроксида никеля ($m_{\text{гидр. форм.}}$) может быть рассчитана по уравнению (3.19):

$$m_{\text{гидр. форм}} = m_0 - m_{\text{ос}} - m_{\text{р-р}} \quad (3.19)$$

Результаты расчетов изменения массы $m_{\text{гидр. форм.}}$ по уравнению (3.19), в зависимости от времени и температуры опытов, представлена на рисунке 3.7.

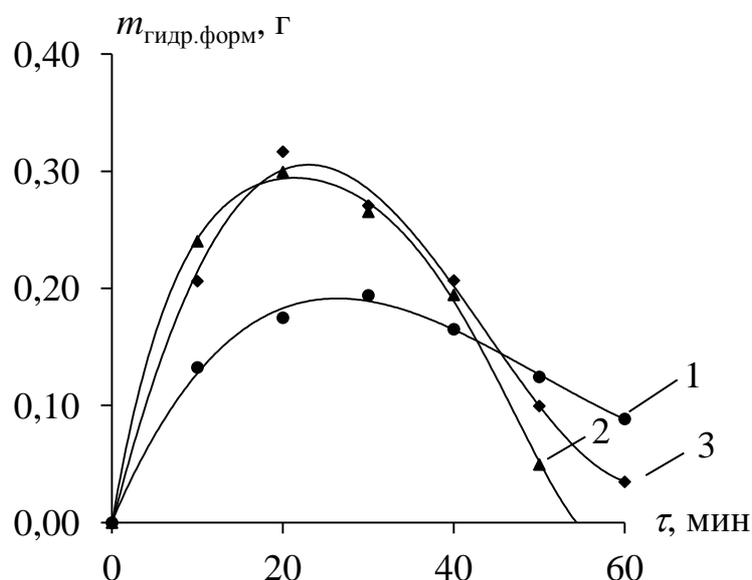
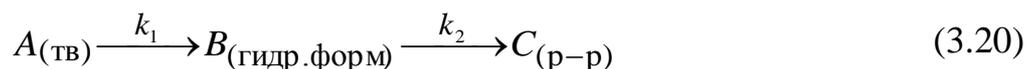


Рисунок 3.7 – Изменение массы гидратированной формы гидроксида никеля в зависимости от времени и температуры опытов:

1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C

Как видно из данных, приведенных на рисунках 3.5–3.7, упрощенно механизм процесса растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном растворе можно представить в виде двух параллельных необратимых реакций:



где $A_{(ТВ)}$ – гидроксид никеля; $B_{(гидр.форм)}$ – гидратированная форма гидроксид никеля; $C_{(p-p)}$ – аммиачно-карбонатные комплексы никеля.

Для аналитического описания кинетики процессов химического растворения ускоренного типа в первом приближении можно использовать экспоненциальный закон [138]. Сделаем допущение, что скорости изменения массы реагентов $A_{(ТВ)}$ и $B_{(гидр.форм)}$ подчиняются уравнению необратимой реакции первого порядка, тогда в интегральной форме аналитические зависимости изменения $A_{(ТВ)}$ (α), $B_{(гидр.форм)}$ (β) и образования аммиачно-карбонатных комплексов никеля $C_{(p-p)}$ (γ) могут быть выражены уравнениями (3.22–3.24):

$$\alpha(t) = (\exp(-(k_1+k_3)t)), \quad (3.22)$$

$$\beta(t) = \frac{k_1}{(k_1+k_3-k_2)} (\exp(-k_2t) - \exp(-(k_1+k_3)t)), \quad (3.23)$$

$$\gamma(t) = \left(\exp(-(k_1+k_3)t) - \frac{k_1}{k_2-k_1-k_3} (\exp(-(k_1+k_3)t) - \exp(-k_2t)) \right), \quad (3.24)$$

где k_1, k_2, k_3 – константы скорости реакций (3.20–3.21).

Значения постоянных констант скорости k_1, k_2, k_3 , рассчитанные на основе экспериментальных данных для трех изученных температур, представлены в (таблице 3.4).

Таблица 3.4 – Значения постоянных k_1, k_2, k_3 при температурах: 20, 30, 40 °С

Температура процесса растворения, °С	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$k_3, \text{мин}^{-1}$
20	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$6,49 \cdot 10^{-2}$	0
30	$2,69 \cdot 10^{-2}$	$7,70 \cdot 10^{-2}$	0
40	$3,61 \cdot 10^{-2}$	$4,86 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$

Как видно из данных, представленных в таблице, при температуре 20°С константа $k_3 = 0$, т.е. реакция (3.17) на втором этапе практически не идет. Однако,

при температуре 40°C значение k_3 равно 0,031 мин⁻¹, что уже соизмеримо с константами k_1 и k_2 .

Среднее значение кажущейся энергии активации, рассчитанное по уравнению Аррениуса в интегральной форме [139], для реакции (3.16), в интервале температур 20–30 °С, составило ~ 51,3 кДж/моль, а реакции (3.17) ~12,6 кДж/моль. В интервале температур 30–40 °С значение кажущейся энергии активации для реакции (3.16) уменьшилось и составило 23,0 кДж/моль. Это доказывает, что механизм протекания процесса растворения меняется и проходит без образования промежуточного продукта. Различие в значениях кажущихся энергий активации 51,3 кДж/моль и 23,0 кДж/моль, в процессе растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе (реакция (3.16), при увеличении температуры от 30 до 40 °С обусловлено переходом кинетического режима к смешанному типу. Тогда как на второй стадии процесса (реакция (3.17)), с увеличением температуры наблюдается значительное повышение роли фактора диффузионного торможения реакции образования аква-аммиакатных комплексов никеля [53].

3.5 Получение основного карбоната никеля упариванием аммиачно-карбонатных растворов комплексов никеля

Методика проведения эксперимента по исследованию процесса получения основного карбоната никеля в результате упаривания аммиачно-карбонатных растворов комплексов никеля описана в разделе 2.3.

Содержание аммиакатных комплексов никеля Ni^{2+} определяли по калибровочным зависимостям (раздел 2.5.1). В таблице 3.5 представлены результаты измерения концентрации в пробах.

Таблица 3.5 – Значения концентраций аммиакатного комплекса никеля в пробах

№ пробы	1	2	3	4	5	6
$C([\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+})$, моль/л	0,220	0,237	0,250	0,264	0,124	0,077

Как следует из данных таблицы 3.5, в процессе упаривания гомогенной реакционной смеси, при переходе от первой пробы к четвертой наблюдается повышение концентрации аммиакатных комплексов никеля, что сопровождается увеличением оптической плотности. При достижении концентрации аммиакатного комплекса Ni^{2+} 0,264 М в смеси, в результате получения пересыщенного раствора основного карбоната никеля, происходит образование твердой фазы. Далее идет снижение концентрации аммиакатного комплекса Ni^{2+} в реакционной смеси (пробы № 5 и № 6).

Из условий материального баланса по катиону никеля рассчитывали степень превращения никеля ($\beta_{\text{превращения}}$) перешедшего в осадок ОКН из реакционной смеси по уравнению (3.25):

$$\beta_{\text{превращения}} = n(\text{Ni}^{2+}) \text{ перешло в осадок} / n(\text{Ni}^{2+})_{\text{нач}}, \quad (3.25)$$

где $n(\text{Ni}^{2+})$ – количество вещества никеля Ni^{2+} перешедшего в осадок, моль; $n(\text{Ni}^{2+})_{\text{нач}}$ – начальное значение количества вещества аммиакатного комплекса никеля в предыдущей пробе, моль.

Степень упаривания реакционной смеси рассчитывали по уравнению (3.26):

$$\beta_{\text{упаривания}} = V / 300, \quad (3.26)$$

где V – текущее значение объема реакционной смеси в процессе упаривания, мл; 300 – начальный объем реакционной смеси, мл.

В связи с тем, что при достижении степени упаривания $\beta_{\text{упаривания}} = 0,4$, в результате накопления осадка ОКН анализ реакционной суспензии спектрофотометрическим методом затруднен, дальнейшие исследования процесса образования ОКН при значениях $\beta_{\text{упаривания}}$ в интервале от 0,4 до 0,9 проводили гравиметрическим методом (раздел 2.2.1).

Зависимость степени превращения аммиакатных комплексов никеля в ОКН ($\beta_{\text{превращения}}$) от степени упаривания реакционной смеси ($\beta_{\text{упаривания}}$), показана на рисунке 3.8.

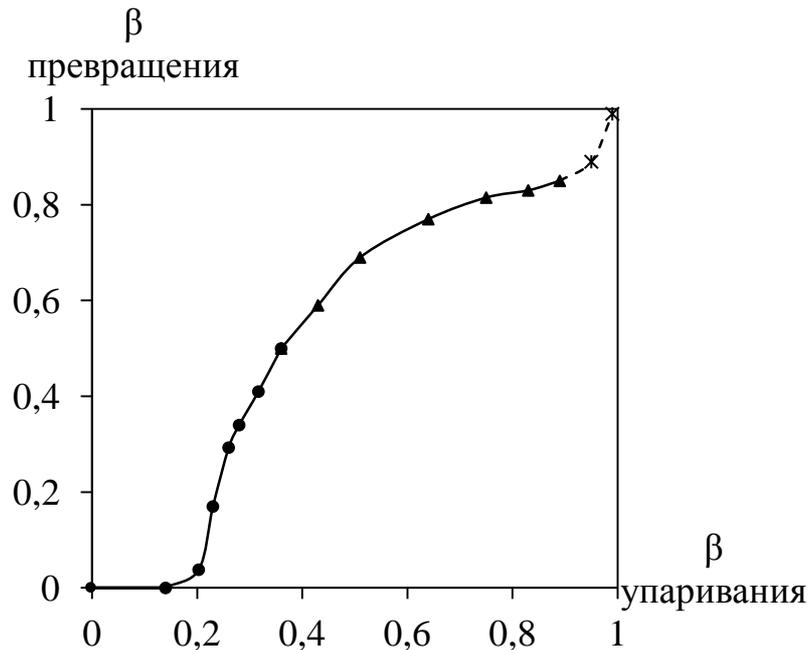


Рисунок 3.8 – Зависимость степени превращения аммиакатных комплексов никеля в ОКН от степени упаривания реакционной смеси

Как видно из рисунка 3.8, с изменением степени упаривания от 0 до 0,15 образование осадка ОКН не наблюдается, и реакционная смесь остается гомогенной. Твердая фаза основного карбоната никеля начинает выделяться из раствора аммиакатного комплекса никеля при концентрации $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,22 \text{ M}$ ($\beta_{\text{упаривания}}$ больше 0,15), что связано с разрушением аммиакатных комплексов никеля в результате отгонки аммиака и воды. В процессе дальнейшего упаривания степень превращения аммиакатных комплексов никеля в ОКН возрастает до 0,85 при степени упаривания 0,89. Пунктирная линия на рисунке 3.8 показывает удаление воды в процессе сушки осадка ОКН, согласно методике, приведенной в разделе 2.3.

3.6 Расчет стандартной энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля

В разделе 1.3 приводятся данные из литературных источников, которые отмечают существование различных форм основных карбонатов никеля, которые имеют общую формулу $x\text{Ni}(\text{CO}_3):y\text{Ni}(\text{OH})_2$ в зависимости от условий x и y могут принимать значения от 5:1 до 1:4 и даже 1:21, или гидраты переменного состава $x\text{NiCO}_3:y\text{Ni}(\text{OH})_2:z\text{H}_2\text{O}$, в соотношении равным 1:4:1, 1:2:4,3:4:12, 1:1:1, 5:2:7, к их числу относится и $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, природный минерал – заратит [97]. Справочные данные по значениям стандартных энергий Гиббса образования гидратов основных карбонатов никеля в существующих термодинамических базах данных отсутствуют, поэтому для количественной оценки этих величин можно применить методом сравнительного расчета [140].

В литературе [141] приведены ограниченные сведения по стандартным энергиям Гиббса образования основных карбонатов Mg, Cu, Zn.

Разделяя химическую формулу основного карбоната металла (ОКМ) на структурные составляющие (карбонат металла, гидроксид металла, кристаллизационная вода) запишем $\Delta_f G^0(298)$ основного карбоната металла вида $x\text{MeCO}_3 \cdot y\text{Me}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ следующим образом:

$$\Delta_f G^0(298)(\text{ОКМ}) = x \cdot \Delta_f G^0(298)(\text{MeCO}_3) + y \Delta_f G^0(298)(\text{Me}(\text{OH})_2) + z \cdot \Delta_f G^0(298)(\text{H}_2\text{O}) \quad (3.27)$$

где x – число моль карбоната в молекуле ОКМ; y – число моль гидроксида в молекуле ОКМ; z – число моль кристаллизационной воды в молекуле ОКМ; $\Delta_f G^0(298)(\text{MeCO}_3)$, $\Delta_f G^0(298)(\text{Me}(\text{OH})_2)$, $\Delta_f G^0(298)(\text{H}_2\text{O})$ – стандартная энергия Гиббса образования среднего карбоната, гидроксида, кристаллизационной воды соответственно.

На основании справочных данных для соединений [97], приведенных в таблице 3.6, была построена зависимость стандартной энергии Гиббса образования соединения $\Delta_f G^0(298)$ от суммы стандартных энергий Гиббса

образования $\sum \Delta_f G^\circ(298)$ структурных составляющих это соединение, рассчитанной по уравнению (3.27), показанная на рисунке 3.9.

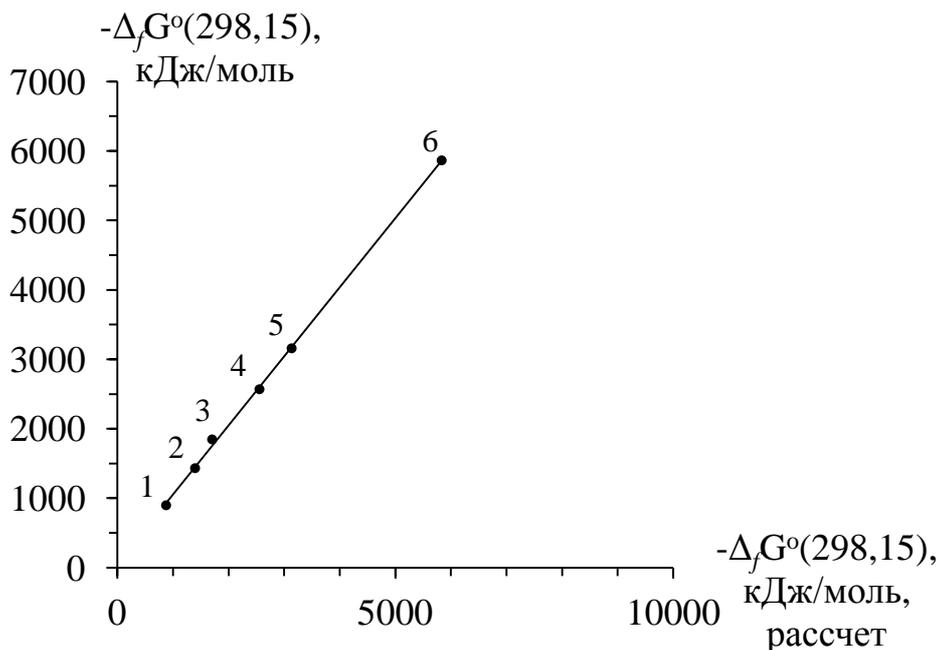


Рисунок 3.9 – Зависимость стандартной энергии Гиббса образования соединения $\Delta_f G^\circ(298)$ от суммы стандартных энергий Гиббса образования $\sum \Delta_f G^\circ(298)$ структурных составляющих это соединение: 1 - $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; 2 - $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; 3 - $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$; 4 - $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 5 - $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$; 6 - $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Как видно из графика, показанного на рисунке 3.9, полученная зависимость носит линейный характер. Обработка графической зависимости методом наименьших квадратов позволила получить следующее эмпирическое уравнение:

$$\Delta_f G^\circ(298) = 1,0028 \cdot \sum \Delta_f G^\circ(298) - 11,158, \text{ кДж/моль} \quad (3.28)$$

величина достоверности аппроксимации которого составляет 0,9992.

Таким образом, установлено, что существуют линейная зависимость между стандартной энергией Гиббса образования ($\Delta_f G^\circ(298)$) ОКМ и суммой стандартных энергий Гиббса образования соответствующих карбонатов, гидроксидов металлов и кристаллизационной воды, составляющих эти соединения ($\sum \Delta_f G^\circ(298)_{(p)}$). Следовательно, на основании справочных данных

энергий Гиббса образования карбоната и гидроксида металла возможно произвести расчет стандартных энергий Гиббса образования $\Delta_f G^0(298)$ различных ОКМ, и расширить сведения по термодинамическим свойствам неорганических соединений.

В таблице 3.6 приведены значения стандартной энергии Гиббса образования [142] необходимые для расчета. энергии Гиббса образования различных форм основного карбоната никеля.

Таблица 3.6 – Значения стандартной энергии Гиббса образования исходных соединений и продуктов реакции

Соединение	$\Delta_f G^0(298)$, кДж/моль
NiCO_3	-617,93
H_2O	-237,34
$\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})}$	-458,36

Для основных карбонатов никеля, состава $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$, $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ по уравнению (3.28) были рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования, представленные в ПРИЛОЖЕНИИ Г.

3.7 Обсуждение экспериментальных данных по термическому разложению основного карбоната никеля

Термограмма основного карбоната никеля представлена на рисунке 3.10.

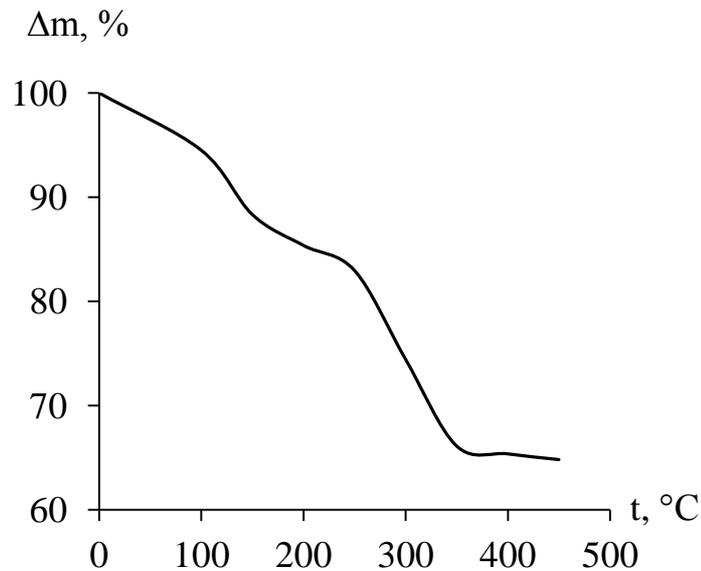


Рисунок 3.10 – Термогравиметрическая кривая образца основного карбоната никеля состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

В таблицы 3.7 приведены экспериментальные и литературные данные по температурам разложения основного карбоната никеля.

Таблица 3.7 – Температура разложения исследуемого основного карбоната никеля

Объекты исследования	Температура (интервал) разложения, °C	Температурный интервал интенсивного выделения газа, °C (экспериментальные данные)
$\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$	280-320	$(250-350) \pm 13$

По результатам проведенных термогравиметрических исследований было выявлено три этапа разложения ОКН.

На первой стадии происходит удаления химически несвязанной воды (до 100°C).

На втором этапе, в интервале температур $100\text{--}250^\circ\text{C}$, происходит процесс удаление воды из гидроксидной части образца:



потеря массы образца при этом составляет приблизительно 8,5%.

На третьем этапе происходит термическое разложение соединения $\text{NiO} \cdot \text{NiCO}_3$:



Этот процесс протекает в интервале 250–350 °С. Потеря массы образца от первоначальной составляет ~ 29,9 (масс.%). Процесс разложения ОКН при температуре 400°С практически завершается и при более высоких температурах потеря массы образца составляет менее 1%.

3.8 Изучение размера и морфологии частиц основного карбоната никеля и ультрадисперсного порошка оксида никеля

3.8.1 Изучение размера частиц основного карбоната никеля и ультрадисперсного оксида никеля

Идентификация образцов порошков ОКН и оксида никеля осуществлялась методом РФА с использованием базы данных JCPDS, согласно которой полученные осадки представляют собой дигидрокарбонат диникеля (II) (№ 3807-14, формула $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) и ультрадисперсный оксид никеля (№ 02-1199, формула NiO).

Зависимость среднего размера частиц оксида никеля от температуры разложения приведена на рисунке 3.11. Определение среднего размера частиц по уширению формы рентгеновского дифракционного профиля составило 10–40 нм.

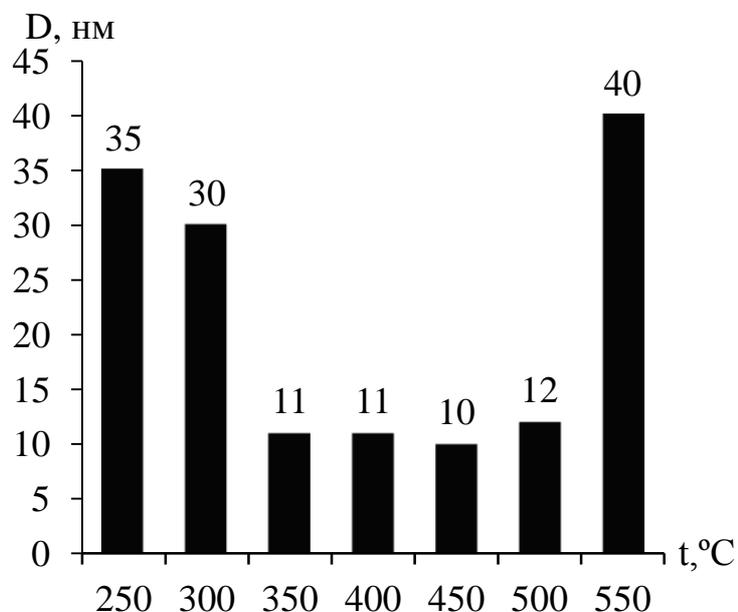


Рисунок 3.11 – Зависимость среднего размера частиц от температуры разложения

Как видно из рисунка 3.11, с повышением температуры разложения основного карбоната никеля средний размер частиц ультрадисперсного оксида никеля сначала уменьшается, а затем начинает увеличиваться. Данные рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод, что агрегация частиц происходит не сразу до одного определенного размера агрегата, а последовательно. Известно [96], что сначала агрегаты образуются из самых мелких частиц и поэтому имеют тоже ограниченные размеры и, таким образом, происходит увеличение среднего размера частиц агрегатов NiO.

3.8.2 Изучение морфологии частиц порошков основного карбоната никеля и ультрадисперсного оксида никеля

На рисунке 3.12 приведено ПЭМ – изображение осажденного ОКН (разрешение 200 нм).

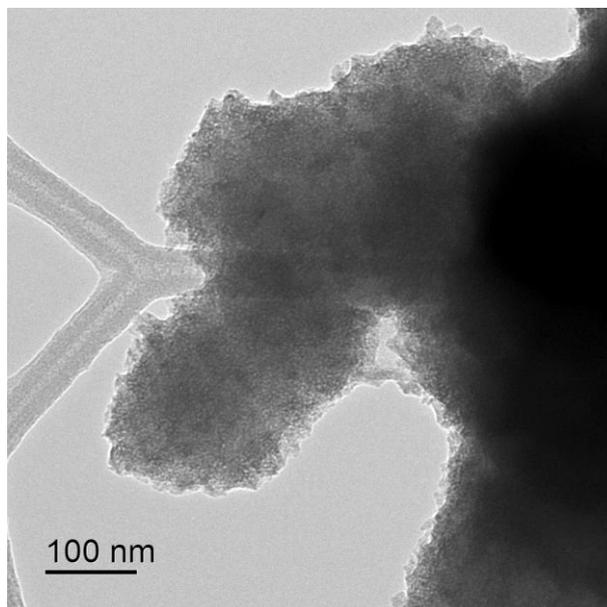


Рисунок 3.12 – ПЭМ – изображение частиц $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Как видно из рисунка 3.12, частицы основного карбоната никеля представляют собой агрегаты, которые не имеют строго определенной структуры.

На рисунке 3.13 приведены ПЭМ – изображения ультрадисперсного оксида никеля, полученного термическим разложением ОКН, при различном разрешении изображения.

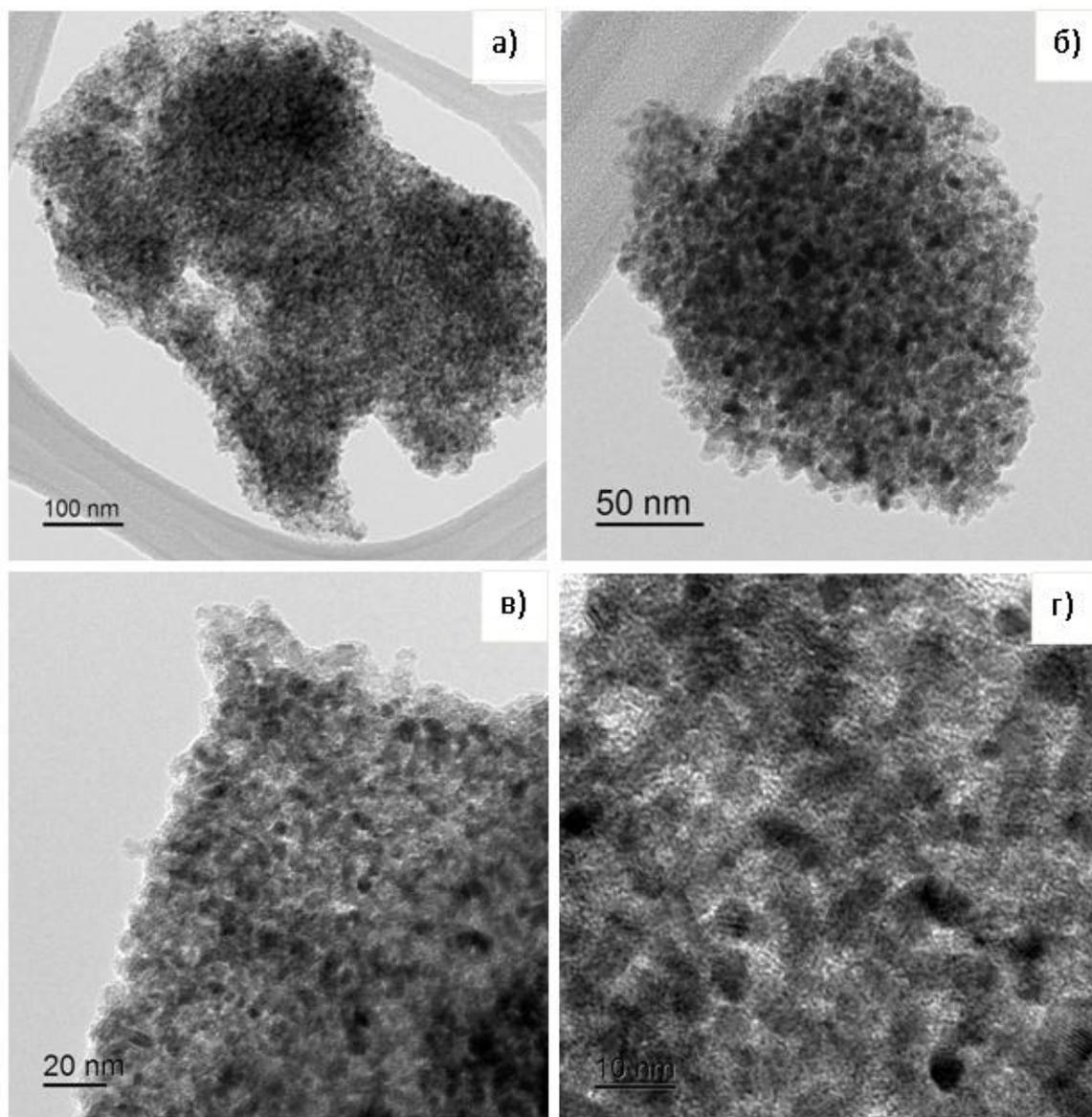


Рисунок 3.13 – ПЭМ – изображение ультрадисперсного оксида никеля с разрешением: а – 100 нм, б – 50 нм, в – 20 нм, г – 10 нм

На рисунке 3.14 приведено распределение частиц порошка ультрадисперсного оксида никеля по размерам.

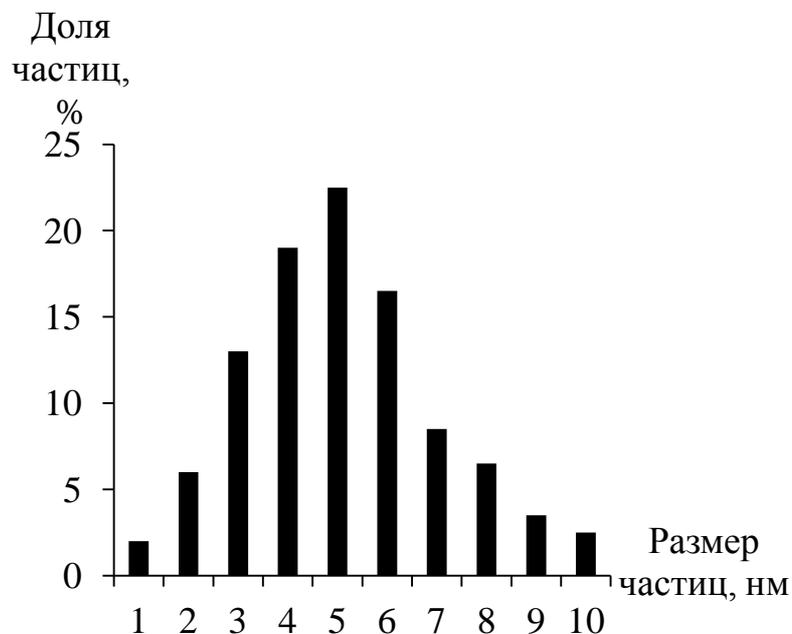


Рисунок 3.14 – Распределение частиц NiO по размерам

Как видно из рисунка 3.13 форма отдельных частиц NiO близкая к сферической. Из распределения частиц порошка ультрадисперсного оксида никеля по размерам (рис. 3.14), можно видеть, что около 80% частиц имеют размер от 3 до 7 нм.

Определение размера частиц разными физико-химическими методами, показывает, что полученные значения могут различаться [140]. Поэтому средний размер частиц 10–12 нм оксида никеля (раздел 3.8.1), полученный с помощью РФА, близок к значениям 3–7 нм, определенный по результатам ПЭМ, которые в настоящее время считаются наиболее точными [143].

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Пропитка инертных носителей водными растворами соединений никеля

Оксидно-никелевые катализаторы нашли широкое применение в целом ряде химических процессов, таких как: реакции деструктивного гидрирования, гидрогенолиза алифатических и ароматических углеводородов, реакции циклизации, гидролиз простых эфиров, крекинг и окисление кислородсодержащих органических соединений, а также реакции полимеризации, присоединения, разложения; конверсия метана, окисление неорганических соединений (аммиака, оксида углерода, водорода) [144].

В существующих технологиях производства промышленных оксидно-никелевых катализаторов состав формовочной массы одновременно включает никельсодержащие соединения, которые равномерно распределяются в массе носителя. Так как химическая реакция протекает на поверхности катализатора, то степень целевого использования оксида никеля сравнительно невелика. Поэтому с экономической точки зрения целесообразным является формирование каталитически активной зоны из оксида никеля только на поверхности носителя.

В промышленных катализаторах толщина каталитически активного слоя не превышает 200 мкм, что является недостаточным, т.к. в процессе работы происходит истирание его поверхности.

За счет оптимальной пористой структуры повышается активность, термостабильность и прочность катализатора, а также снижается его насыпной вес. Различные растворы для пропитки носителей позволяют получить каталитически-активный слой заданной толщины, а также обеспечить поддержание оксида никеля в катализаторе в высокодисперсном состоянии, что повышает активность и стабильность катализатора.

4.1.1 Методика пропитки алюмооксидного носителя растворами солей никеля (II)

В качестве материала инертного носителя наиболее широко применяется оксид алюминия, который состоит из смеси высокотемпературной и низкотемпературной форм оксида алюминия в соотношении от 0,05:0,95 до 0,50:0,50 (в пересчете на Al_2O_3) [145]. Применение носителя в форме шара или цилиндра дает возможность существенно упорядочить укладку гранул катализатора при загрузке в каталитический реактор, что в свою очередь позволяет уменьшить перепад давления в реакторе.

Для изучения процесса пропитки, использовали активную окись алюминия в форме шаров диаметром 3–6 мм [112]. Процесс пропитки состоял из двух стадий. На первой стадии носители пропитывали аммиачно-карбонатным водным раствором при разряжении для равномерного заполнения пор, а затем промывали дистиллированной водой. На второй стадии, заполненные первичным раствором носители, пропитывали водным никельсодержащим раствором при температуре 60°C (гидротермальный метод) и просушивали в сушильном шкафу при температуре 110–120 °C.

Для выбора условий пропитки алюмооксидных носителей и получения оксидно-никелевых катализаторов была изучена серия из пяти растворов (1–5), данные о которых представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Растворы для пропитки алюмооксидных носителей

№ п/п	1	2	3	4	5
Раствор пропитки на 1 стадии	2 М NH_4HCO_3	2 М NH_4HCO_3 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (200 г/л)	2 М NH_4HCO_3	2 М NH_4HCO_3 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (200 г/л)	АКР (по методике 2.2.1)
Раствор пропитки на 2 стадии	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (200 г/л)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (200 г/л)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (500 г/л)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (500 г/л)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (200 г/л)

В результате пропитки и последующей сушки на поверхности алюмооксидных носителей образовывался слой основного карбоната никеля (состав идентифицирован методом РФА, раздел 2.6.4). Качество покрытия оценивали визуальным методом по равномерности покрытия и интенсивности окраски. Как показали результаты проведенных исследований, использование в качестве первичного раствора пропитки гидрокарбоната аммония позволяет получить равномерное заполнение пор (опыты 1–5). При использовании на втором этапе пропитки водных растворов солей никеля, активный компонент вступал в химическое взаимодействие с раствором гидрокарбоната аммония в порах и на поверхности носителя, формируя слой основного карбоната никеля (II). Однако, использование в качестве вторичного раствора пропитки концентрированных растворов нитрата никеля (II) (опыты 3 и 4) ведет к полному заполнению пор носителя, и соответственно перерасходу реактивов, что является невыгодным с экономической точки зрения. Использование водных растворов аммиакатных комплексов никеля на первой стадии пропитки (опыт 5), позволяет получить каталитически активный слой регулируемой толщины. Поэтому, в качестве никельсодержащего раствора при получении оксидно-никелевых катализаторов, на первой стадии процесса пропитки использовали только аммиакатные комплексы никеля.

4.1.2 Методика покрытия порошка высокоглиноземистого цемента слоем основного карбоната никеля

В водный раствор аммиакатных комплексов никеля, приготовленный по методике 2.2.1, вносили заданное количество высокоглиноземистого цемента состава: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (84,3%); $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гипсид) (6,7%); Al_2O_3 (γ) (6,5%); CaCO_3 (кальцит) (2,6%), фракционный состав 0,50–0,63 мм. Полученную суспензию при непрерывном перемешивании подвергали нагреванию при температуре 80°C в течение 5 часов. После чего твердую фазу отделяли фильтрованием и просушивали при температуре 110–120 °C в течение 4 часов. Рентгенограмма полученного осадка (рисунок 4.1) подтвердила, что поверхность частиц высокоглиноземистого цемента покрыта основным карбонатом никеля стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

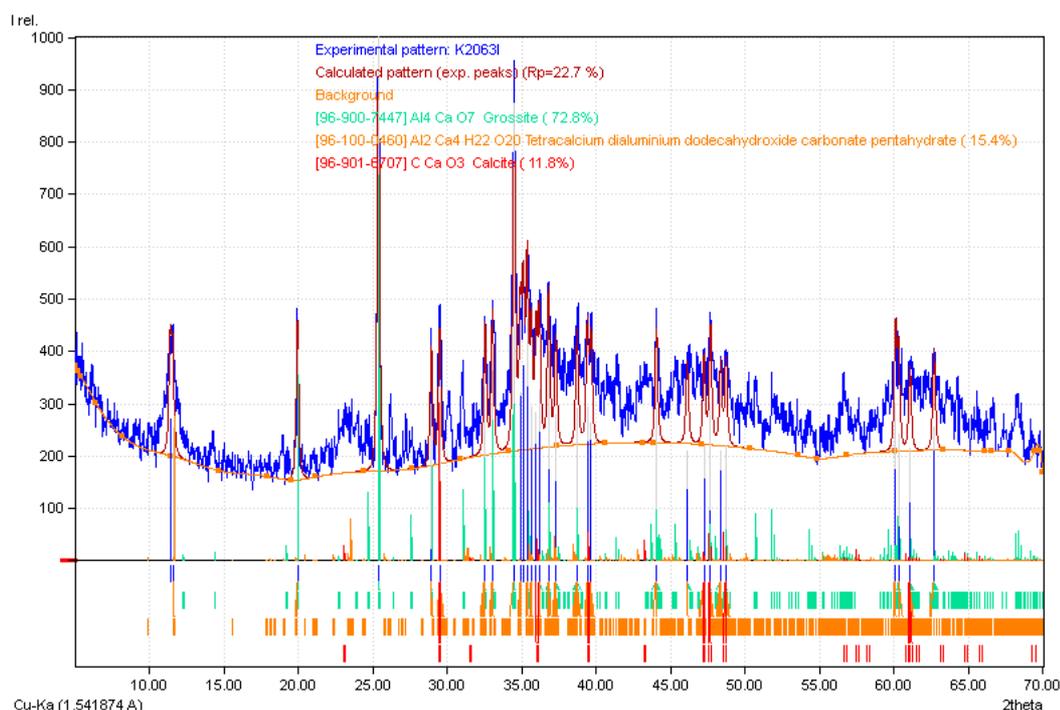


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма частиц высокоглиноземистого цемента, покрытых основным карбонатом никеля

4.2 Получение каталитически-активного оксидно-никелевого слоя на инертных носителях

4.2.1 Получение оксидно-никелевых катализаторов с заданной толщиной каталитического слоя методом пропитки

Для формирования каталитически-активного оксидно-никелевого слоя регулируемой толщины, носители, приготовленные по методике (раздел 4.1.1, опыт 5), прокаливали в камерной печи со скоростью нагрева не выше 1°C/мин, с последующей изотермической выдержкой в течение 30 минут при температуре 450–500 °С. Экспериментальные данные по получению каталитически активного слоя регулируемой толщины представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Экспериментальные данные по получению каталитически активного слоя регулируемой толщины

№	Температура гидротермальной обработки, °С	Время гидротермальной обработки, ч	Температура прокаливания, °С	Время прокаливания, ч	Толщина каталитического слоя, мкм
1	60	1	450–550	1	250–300
2	60	2	450–550	1	350–400
3	70	2	450–550	1	450–500
4	70	2,5	450–550	1	500–550
5	80	3	450–550	1	550–650

Применение аммиакатных комплексов на первой стадии пропитки позволило получить равномерный оксидно-никелевый слой с толщиной в пределах $0,5–0,6 \cdot 10^{-3}$ м. Общее содержание оксида никеля в катализаторе составило 25 масс.% NiO.

Разработанная технология подтверждена патентом РФ № 2630956 от 06.09.2017 г. «Способ получения оксидно-никелевого катализатора».

4.2.2 Получение оксидно-никелевых катализаторов на основе высокоглиноземистого цемента методом формования

Для получения оксидно-никелевых катализаторов на основе высокоглиноземистого цемента, полученный порошок, покрытый основным карбонатом никеля (методика раздела 4.1.2), прессовали в цилиндрические таблетки диаметром 10 мм и высотой 10 мм, подвергали сушке на ленточной сушилке в потоке нагретого воздуха, при температуре 85–115 °С. Для повышения механической прочности готовых образцов оксидно-никелевого катализатора проводили гидротермальную обработку с последующими стадиями сушки и прокаливания при температурах 350, 400, 450 °С в течение 2 часов.

В результате прокаливания основной карбонат никеля состава $Ni_2(OH)_2CO_3$ разлагался с выделением оксида углерода (IV), воды и образованием ультрадисперсного оксида никеля. Влияние температуры прокаливания образцов оксидно-никелевого катализатора на прочность и удельную поверхность, средний размер частиц NiO, приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Влияние температуры прокаливания образцов оксидно-никелевого катализатора на прочность, удельную поверхность и средний размер частиц NiO

Основные характеристики	Температура прокаливания, °С		
	350	400	450
Механическая прочность. По индексу прочности на раскалывание, кг/мм	1,5	1,7	1,9
Удельная поверхность, м ² /г	50	62	75
Средний размер частиц NiO, нм	11	11	10

Как видно из данных, приведенных в таблице, с повышением температуры прокаливания от 350 до 450 °С наблюдается увеличение механической прочности от 1,5 до 1,9 кг/мм, а также удельной поверхности от 50 до 75 м²/г. Средний размер частиц NiO остается на уровне 10–11 нм, а среднее содержание NiO в образцах катализаторов составляет 23–25 масс.%.

Сокращение числа стадий пропиток инертного носителя с пяти [50, 112] до двух приводит к существенному снижению себестоимости готового продукта и времени его изготовления, а также уменьшает экологическую нагрузку на окружающую среду.

4.2.3 Получение каталитически активного оксида никеля на высокоглиноземистом цементе для анодов твердо-оксидных топливных элементов (ТОТЭ)

Для получения каталитически активного оксида никеля на поверхности высокоглиноземистого цемента для средне и высокотемпературных твердо-оксидных топливных элементов, осадок талюма состава: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (72,8%) + $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (15,4%) + CaCO_3 (кальцит) (11,8%), (данные рентгенофазового анализа), покрытый основным карбонатом никеля (методика 4.3.2), подвергался прокаливанию при температурах 400, 700, 1000 °С. Средний размер частиц ультрадисперсного оксида никеля, определялся по уширению формы рентгеновского дифракционного профиля (данные рентгенофазового анализа) и составил: 10 нм ($T_{\text{прок.}} = 400^\circ\text{C}$), 20 нм ($T_{\text{прок.}} = 700^\circ\text{C}$), 38 нм ($T_{\text{прок.}} = 1000^\circ\text{C}$). С увеличением температуры прокаливания средний размер частиц увеличивается, что приводит к увеличению пористости в готовом материале, но не влияет на каталитическую активность полученного оксида никеля [33]. Таким образом, полученный оксидно-никелевый катализатор можно

использовать при изготовлении анодов для средне- и высокотемпературных топливных элементов.

4.3 Выбор технологических параметров процесса получения основного карбоната никеля (дигидрокарбоната диникеля (II))

Для разработки технологического процесса растворения гидроксида никеля (II), исследовали влияние различных факторов на растворимость гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе (глава 3), таких как:

– количественное содержание и соотношение исходных компонентов (гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака) в аммиачно-карбонатной смеси;

– время и температура проведения процесса растворения.

Результаты исследований растворения гидроксида никеля (II) в АКР, представленные в главе 3, позволяют выбрать следующие условия для проведения процесса с учетом технологического оборудования и энергозатрат:

– концентрации компонентов в аммиачно-карбонатном растворе соответствуют 1,05 М для гидрокарбоната аммония и 1,32 М для водного раствора аммиака;

– время проведения процесса растворения 120–150 минут;

– температура растворения 30–40 °С.

Процесс получения дигидрокарбоната диникеля (II) включает следующие стадии:

1) приготовление смеси растворов гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака, заданной концентрации;

2) растворение гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе;

3) отделение гомогенной смеси амино-, гидрокси- и аква-комплексов никеля (II) от нерастворившегося осадка;

- 4) отгонка аммиака и воды из гомогенной смеси с выделением ОКН;
- 5) отделение осадка ОКН и его сушка.

4.4 Аппаратурное оформление технологического процесса на стадии получения основного карбоната никеля

Процесс получения основного карбоната никеля (II) описан в разделе 2.3. Принципиальная технологическая схема стадии получения основного карбоната никеля показана на рисунке 4.2.

Установка работает в периодическом режиме. В реактор (1) подаются твердый гидроксид никеля (II) через дозатор (4) и конденсат, а также АКР из емкости смешения (5) при закрытом кране (19). Для приготовления аммиачно-карбонатного раствора (АКР) протекает при перемешивании, для чего в смеситель (5) подаются конденсат, твердый гидрокарбонат аммония из дозатора (6) и водный раствор аммиака из дозатора (7). После завершения процесса растворения гидроксида никеля (II) в реакторе (1) выключают мешалку (2) и открывают кран (19). Смесь аммиачных комплексов никеля из реактора (1) поступает на фильтр 8 для отделения от нерастворенной твердой фазы. Фильтрат собирают в промежуточную емкость (10), а затем, с помощью насоса (11), перекачивают в испаритель (12). В процессе упаривания образуются твердая фаза основного карбоната никеля (II) и водно-аммиачные пары, которые конденсируют в холодильнике (15) и собираются в сборнике конденсата (13). Влажный порошок ОКН из испарителя (12) направляется на стадию сушки и последующего термического разложения. Конденсат из сборника (13) направляется в абсорбер (14), в который также подается отходящий углекислый газ, после процесса термического разложения ОКН (рисунок 4.2). Полученный аммиачно-карбонатный раствор из абсорбера (14), при открытом кране (21), перекачивается в смеситель (5) на приготовление АКР.

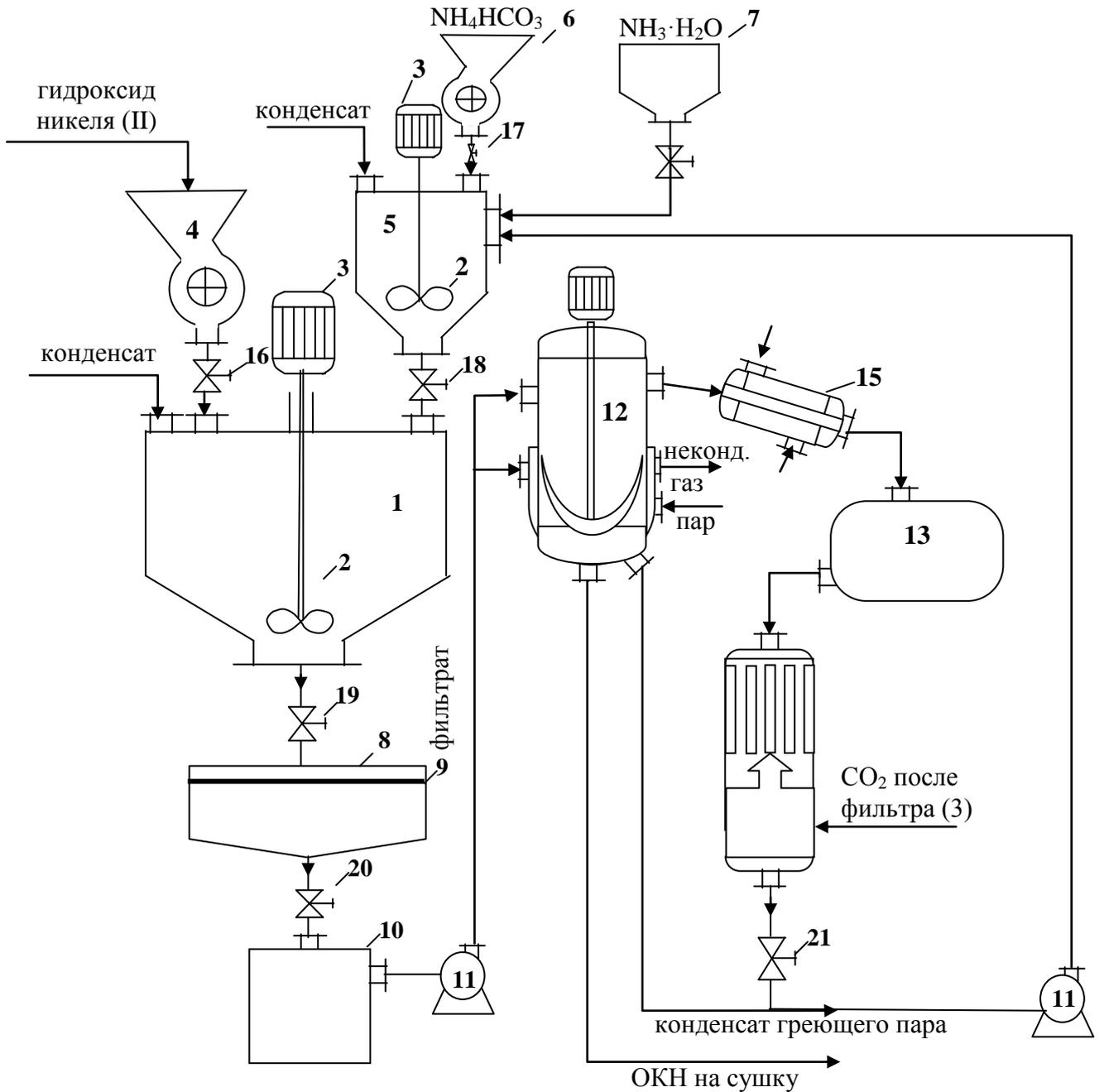


Рисунок 4.2 – Принципиальная схема стадии получения основного карбоната никеля: 1 – реактор; 2 – мешалка; 3 – электродвигатель; 4 – дозатор твердого гидроксида никеля (II); 5 – ёмкость приготовления АКР; 6 – дозатор твердого гидрокарбоната аммония; 7 – дозатор раствора аммиака; 8 – фильтр; 9 – фильтрующий материал; 10 – промежуточная ёмкость; 11 – насос; 12 – испаритель; 13 – сборник конденсата; 14 – абсорбер; 15 – прямой холодильник; 16–21 – запорная арматура

4.5 Аппаратурное оформление технологического процесса на стадии сушки и термического разложения основного карбоната никеля (II)

На основании проведенных экспериментальных исследований (раздел 2.3) был предложен способ термического разложения основных карбонатов никеля до ультрадисперсного оксида никеля (II), который включает следующие этапы:

- 1) сушка и последующее термическое разложение сырья (на воздухе или в инертной атмосфере);
- 2) отделение воды из отходящих газов и очистка диоксида углерода;
- 3) фасовка и упаковка готового продукта.

Принципиальная технологическая схема стадии сушки и термического разложения основного карбоната никеля представлена на рисунке 4.3.

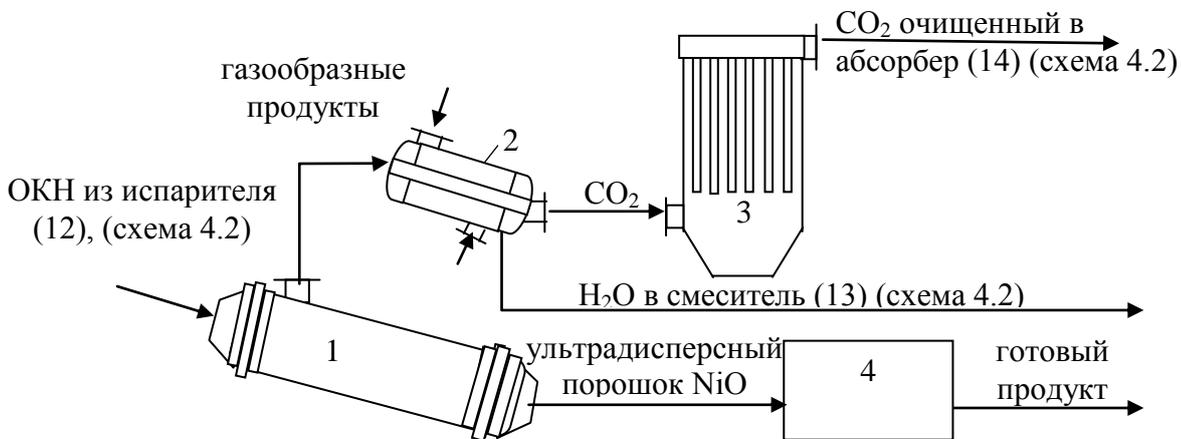


Рисунок 4.3 – Принципиальная схема стадии сушки и термического разложения основного карбоната никеля и получения готового продукта: 1 – барабанная печь; 2 – прямой холодильник; 3 – фильтр для газов; 4 – фасовочно-упаковочный автомат

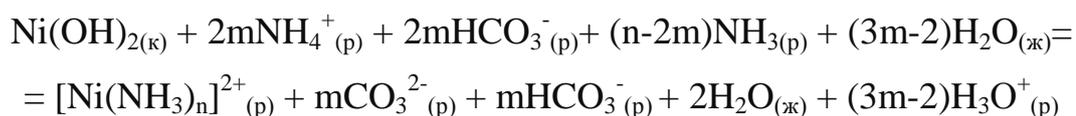
Основной карбонат никеля из испарителя (12) (рисунок 4.2) подается в барабанную печь 1 (рисунок 4.3). Образующиеся в результате сушки и термолиза,

отходящие газы поступают в холодильник (2), где отделяется вода, которая возвращается в сборник конденсата (13) (рисунок 4.2). Оксид углерода (IV) после холодильника (2) поступает на фильтр для газов (3), где отделяются твердые частицы, а очищенный диоксид углерода подается в абсорбер (14) (рисунок 4.2). Таким образом, технологическая схема работает по замкнутому циклу, что значительно снижает попадание жидких и газообразных продуктов в окружающую среду. Полученный порошок оксида никеля (II) охлаждается в барабанной печи (1) и подается в фасовочно-упаковочный автомат (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована растворимость гидроксида никеля в водном растворе аммиака и гидрокарбоната аммония в зависимости от состава смеси $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, температуры и времени опыта. На основе гравиметрических измерений установлено, что наибольшая степень растворения гидроксида никеля при 20°C ($a = 0,92$) возможна в аммиачно-карбонатной смеси состава: гидрокарбонат аммония $1,05 \pm 0,05$ М и водный раствор аммиака $1,32 \pm 0,05$ М. На основе гравиметрических измерений изучены зависимости степени растворения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном растворе состава: гидрокарбонат аммония $1,05 \pm 0,05$ М и водный раствор аммиака $1,32 \pm 0,05$ М, в зависимости от температуры через 60 минут от начала опыта ($a = 0,53$ (20°C), $a = 0,78$ (30°C), $a = 0,95$ (40°C)).

2. Получено аналитическое описание ионно-молекулярного равновесия в водном растворе аммиака и гидрокарбоната аммония (при температуре 25°C). Выполнены количественные расчеты равновесных форм: HCO_3^- , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2CO_3 , NH_4^+ , OH^- в аммиачно-карбонатной смеси с различным начальным составом. Методом потенциометрии был измерен водородный показатель ионов гидроксония в модельных квазиравновесных смесях, и результаты сопоставлены с расчетными значениями. Предложено стехиометрическое уравнение растворения гидроксида никеля (II) в бинарной смеси водного раствора аммиака и гидрокарбоната аммония:



где n – число лигандов в аммиачном комплексе никеля.

3. На основании анализа кинетических данных по растворению гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе состава: гидрокарбоната аммония 1,05 М, водный раствор аммиака 1,32 М, при температурах 20, 30 и 40°C ,

было установлено образование промежуточного продукта. Предложен последовательно-параллельный механизм протекания процесса растворения в интервале температур от 20 до 40 °С. Для температурного интервала 20–30 °С характерен последовательный механизм, а для температурного интервала 30–40 °С: последовательно-параллельный. Рассчитаны константы скорости k_1 , k_2 и k_3 при температурах: 20, 30 и 40 °С, для отдельных стадий процесса растворения, в интервале температур 20–30 °С значения кажущейся энергии активации составляет 51,3 кДж/моль, а в интервале температур 30–40 °С – 23,0 кДж/моль.

4. Изучены условия разрушения аква-аммиакатных комплексов никеля (II) и образования основного карбоната никеля стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (дигидрокарбоната диникеля (II)), в результате отгонки аммиака и воды. Методом сравнительного расчета получено эмпирическое уравнение и определены стандартные энергии Гиббса образования гидратов основных карбонатов металлов, отсутствующие в термодинамических базах данных. По результатам термогравиметрического анализа установлено, что при термическом разложении основного карбоната никеля до оксида никеля последовательно протекают процессы: удаление физически связанной воды, дегидратация и декарбонизации. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что форма полученных ультрадисперсных частиц оксида никеля близка к сферической.

5. Разработан способ пропитки инертного алюмооксидного носителя аммиакатных комплексов никеля с получением каталитически активного слоя оксида никеля с заданной толщиной равной $0,5\text{--}0,6 \cdot 10^{-3}$ м (выдан патент РФ № 2630956). Предложена технология получения термически устойчивого каталитического слоя ультрадисперсного оксида никеля на поверхности частиц высокоглиноземистого цемента (с повышением температуры от 400 до 1000 °С размер частиц увеличивается от 10 нм до 38 нм).

6. Результаты работы могут быть использованы для получения порошков ультрадисперсного оксида никеля, и их дальнейшего применения как активный компонент катализаторов, а также в качестве материалов анодов в

электрохимических источниках тока и твердооксидных топливных элементах. Показана перспективность предложенной технологической схемы получения основного карбоната никеля стехиометрического состава $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (дигидрокарбонат диникеля (II)) и его последующего термического разложения до оксида никеля со средним размером частиц 10-11 нм. В дальнейшем рекомендуется развивать тему в направлении новых способов получения ультрадисперсных частиц оксида никеля для создания твердооксидных высокотемпературных топливных элементов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АКР	Аммиачно-карбонатный раствор
ИК-спектроскопия	Инфракрасная спектроскопия
ОКН	Основной карбонат никеля
ОНК	Оксидно-никелевые катализаторы
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РФА	Рентгенофазовый анализ
СГ	Спектрограмма
ТГ	Термограмма
ТГА	Термогравиметрический анализ
ТОТЭ	Твердооксидный топливный элемент

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Materialia. – 2000. – V. 48. – P.1-29.
2. Виноградова, О.П. Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористых стеклах / И.Е. Обыкновенная, А.И. Сидоров, В.А. Климов, Е.Б. Шадрин, С.Д. Ханин, Т.А. Хрущева // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №4. – С.734-740.
3. Попова, И.О. Структурно-чувствительные нелинейные оптические свойства слоев оксидов и халькогенидов переходных металлов при фазовом переходе «Металл-полупроводник» / И.О. Попова, С.Д. Ханин, Е.Б. Шардин // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. – 2005. – №13. – С.128-136.
4. Кузнецов, В.Д., Смирнов И. В., Шаповалов К. П. Влияние нанодобавок на структуру и свойства металла швов при сварке высокопрочных низколегированных сталей / В.Д. Кузнецов, И.В. Смирнов, К.П. Шаповалов // Прогресивні технології і системи машинобудування. – 2013. – №46. – С.143-150.
5. Агуреев, Л.Е. Разработка способа получения алюмокомпозитов высокой прочности модифицированием микродобавками порошков наноксидов: специальность 05.16.06 - «Порошковая металлургия и композиционные материалы» автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Агуреев Леонид Евгеньевич // Место защиты: Моск. ин-т стали и сплавов. - Москва, 2015. - 153 с.
6. Балашов, Е.М. Структура и электронные свойства несовершенных оксидов и наноксидов / Е.М. Балашов, Ф.И. Далидчик, Б.Р. Шуб // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – №12. – С.10-27.
7. Толочко, О.В., Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / О.В. Толочко, Д.-В. Ли, Ч.-Дж. Чой, Д. Ким, М. Ариф // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – №18. – С.30-36.

8. Chem J. ZnO nanoparticles catalyst for efficient green one-pot synthesis of coumarins through Knoevenagel condensation / J. Chem // Journal of Chemical Sciences. – 2011. – V.123 – №5. – P.615-621.
9. Пат. 2411994 РФ, МПК В01J21/18, МПК В01J23/42, МПК В01J23/44, МПК В82В1/00. Нанокатализатор и способ его получения: N 2009111602/04 : Заявл. 01.04.2009 : Опубл. 20.02.2011 / В.А. Бакаев, Н.Н. Вершинин, О.Н. Ефимов, И.И. Коробов. – 7с.
10. Попов, Ю.В. Применение нанокатализаторов в реакциях окисления (обзор) / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, С.Е. Латышова, Д.Н. Небыков, А.О. Панов К.В. Щербаков, Т.М. Давыдова, М.Ю. Плетнева // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2016. – №12 (191). – С.7-33.
11. Иванов, И.Г. Получение ультрадисперсных оксидов металлов и их использование для синтеза углеродных наноматериалов : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.17.02, 05.17.07 / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2006. - 16 с.
12. Matsumiya, M. Thin-film Li-doped NiO for thermoelectric hydrogen gas sensor / M. Matsumiya, F. Qiu, W. Shin, N. Izu, N. Murayama, S. Kanzaki // Thin Solid Film. – 2002. – P.213-217.
13. Saryia, D.M. Physical Properties of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticle Thin Films Used as Gas Sensor / D.M. Saryia, M.H. Selma // Eng. & Tech. Journal. – 2015. – V.33 Part (B). – №1. – P.141-150.
14. Ruscello, M. Nanocomposite of nickel oxide nanoparticles and polyethylene oxide as printable hole transport layer for organic solar cells / M. Ruscello, T. Sarkar, A. Levitsky // Sustainable Energy & Fuels. – 2019. – V.3. – P.1418-1426.
15. Освальд, М. Пирогенные наноксиды в качестве сырья для стекла и керамики / М. Освальд, К. Деллер // Стекло и керамика. –2006. – №5. – С.38-39.
16. Shi, J.J. Recent developments in nanomaterial optical sensors / J.J. Shi, Y.F. Zhu, X.R. Zhang, R.G.B. Willy, R.G.C. Ana // Trac- Trends Anal. Chem. –2004. – V.23. P.351-360.

17. Дунюшкин, Л.А. Твердооксидные топливные элементы с пленочным электролитом: проблемы и перспективы / Л.А. Дунюшкин // Электрохимическая энергетика. – 2016. – Т.16. – № 4. – С.193-206.

18. Агликов, А.С. Особенности магнетронного напыления тонких пленок оксида никеля для применения в составе перовскитных солнечных элементов / А.С. Агликов, Д.А. Кудряшов, А.М. Можаров, С.В. Макаров, А.Д. Большаков, И.С. Мухин // Журнал технической физики. – 2019. – Т.89. – №3. – С.460-464.

19. Краев, И.Д. Получение тонкодисперсных порошков феррита никеля NiFe_2O_4 методом высокоэнергетического помола на бисерной мельнице замкнутого контура / И.Д. Краев, В.А. Говоров, О.В. Попков, Е.В. Филонова, Е.М. Шульдешов, Г.Ю. Юрков // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – Т.47. – №2. – С.24-30.

20. Пат. 2011141351 РФ, МПК H01F1/34. Способ получения никель-цинкового феррита с высокими диэлектрическими потерями : N 2011141351/07, : Заявл. 13.10.2011 : Оpubл. 20.04.2013 / С.Б. Меньшова, С.Б. Бибииков, Р.М. Вергазов, В.Г. Андреев, Э.И. Куликовский, М.В. Прокофьев. – 5с.

21. Бовина, Е.М. Наноразмерные лекарственные средства: особенности оценки безопасности / Е.М. Бовина, Б.К. Романов, А.С. Казаков, Н.Ю. Вельц, Е.О. Журавлева, Т.М. Букатина, Р.Н. Аляутдин, В.А. Меркулов. – Текст; электронный // Безопасность и риск фармотерапии. – 2019. – Т.7. – №3. – С.137-137. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/nanorazmernye-lekarstvennyye-sredstva-osobennosti-otsenki-bezopasnosti> (дата обращения: 01.11.2022).

22. Park, J.H. Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells Employing Nanostructured p-Type NiO Electrode Formed by a Pulsed Laser Deposition / J.H. Park, J. Seo, S. Park, S.S. Shin, Y.C. Kim, N.J. Jeon, H.W. Shin, T.K. Ahn, J.H. Noh, S.C. Yoon // Adv. Mater. – 2015. – V.27. – P.4013-4019.

23. Palombari, R. Influence of surface acceptor–donor couples on conductivity and other electrochemical properties of nonstoichiometric NiO at 200°C / R. Palombari // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2003. V.546. – №10. – P.23-28.

24. Гавриленко, М.А. Сенсор на основе оксида никеля для определения углеводов в воздухе / М.А. Гавриленко, Н.А. Филатова, М.С. Бурметьева // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т.322. – №3. – С.42-44.
25. Lai, T.L. Microwave-enhanced catalytic degradation of phenol over nickel oxide / T.L. Lai, Y.Y. Hong, G.Y. Gau, Y.Y. Shu, C.B. Wang // Appl. Catal. – 2006. – V.68. – P.147-153.
26. Голосман, Е.З. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода / Е.З. Голосман. В.Н. Ефремов // Катализ в промышленности. – 2012. – №5. – С.36-55.
27. Крылов, О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / О.В. Крылов. – Текст: электронный // Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2000-1/19.pdf> (дата обращения: 01.11.2022).
28. Вобликова, В.А. Глубокое окисление метана на цементсодержащих катализаторах в присутствии флегматизаторов горения / В.А. Вобликова, Л.В. Сабитова, Л.Н. Буренкова, Г.В. Егорова, С.Н. Ткаченко, А.В. Зосимов, В.В. Лунин, К.М. Ефимов // Катализ в промышленности. – 2007. - №1. – С.30-34.
29. Усачев, Н.Я. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы / Н.Я Усачев, В.В. Харламов, Е.П. Беланова, Т.С. Старостина, И.М. Круковский // Российский Химический Журнал. – 2008. – Т.ЛII. – №4. – С.22-31.
30. Бронин, Д.И. Применение наноматериалов в высокотемпературной электрохимии твердых электролитов / Д.И. Бронин, Б.Л. Кузин, Н.М. Богданович, И.Ю. Ярославцев, С.М. Береснев, В.П. Горелов. – Текст: электронный // Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской Академии Наук. URL: http://www.educons.net/atlas_last/doc/107/БронинТезисынаанофорум1_19_09_2008.pdf. (дата обращения: 01.11.2022)
31. Багоцкий, В.С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин // – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.

32. Бредихин, С.И. Исследования твердооксидных топливных элементов в ИФТТ РАН / С.И. Бредихин // Четвертая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 26-28 ноябрь. 2007 г.). 2007. - С.1-2.

33. Бурмистров, И.Н. Изготовление мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов методом совместного спекания электродов / И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин // Электрохимия. – 2016. – Т.52. – №7. – С.749-758.

34. Береснев, С.М. Обратимые твердооксидные топливные элементы для генерации и аккумулирования электроэнергии / С.М. Береснев, Н.М. Богданович, Д.И. Бронин, Т.А. Демьяненко, Ю.П. Зайков, Д.А. Осинкин, Е.Ю. Пикалов // Docplayer.ru. - URL: <http://docplayer.ru/31051680-Obratimye-tverdooksidnye-toplivnye-elementy-dlya-generacii-i-akkumulirovaniya-elektroenergii.html> (дата обращения: 01.11.2022).

35. Бурмистров, И. Н. Оптимизация характеристик композиционных анодов ТОТЭ: применение наноразмерного оксида никеля / И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, И.И. Тартаковский, В.В. Хартон, С.И. Бредихин // Третья всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», (Черноголовка, 23 июня – 3 июля. 2015 г.), 2015. – С.63.

36. Пивоваров, Д.А. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co. / Д.А. Пивоварова, Ю.Ю. Голубчикова, А.П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т.321. – №3. – С.11-15.

37. Нгуен, Т.Х. Получение нанопорошка оксида никеля термическим разложением в неизотермических условиях / Т.Х. Нгуен, В.М. Нгуен, Д.С. Та, Ч.К. Нгуен, Т.Х. Нгуен. // Металлургия гранул. Композиционные материалы. – 2021. – №1. – С.45-50.

38. Пат. 2700047 РФ, МПК C01G 53/04 (2006.01), B01J 23/755 (2006.01), D01J 37/08 (2006.01). Способ получения оксида никеля: №2019100856 : Заявл.

10.01.2019 : Оpubл. 12.09.2019 / Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадочная Т.Ю. – 9с.

39. Santhoshkumar, A. Hydrothermal Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of NiO Nanoparticles / A. Santhoshkumar, H.P. Kavitha, R. Suresh // *Journal of Advanced Chemical Sciences*. – 2016. V.2. – №2. – P.230-232.

40. Александрова, О.А. Термическое разложение дигидрата оксалата никеля (II) / О.А. Александрова, С.В. Добрыднев // *Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке*. 2022. Самара. – С. 28-34.

41. El-Kemary, M. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose / M. El-Kemary, N. Nagy, I. El-Mehasseb // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – V.16. – Issue 6. – P.1747-1752.

42. Kalaie, M. Effect of synthesis conditions on the performance of nickel oxide nanoparticles / M. Kalaie, A. Meshkot, A.A. Youzbashi, K. Ahmadi // *Conference: 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference (NANOTRVII), 2011*. – P.30.

43. Пенязьков, О.Г. Низкотемпературный синтез наночастиц оксидов металлов при испарительном охлаждении фемтолитровых капель водных растворов / О.Г. Пенязьков, В.И. Саверченко, С.П. Фисенко, Ю.А. Ходыко // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т.84. – №8. – С.90-100.

44. Lenggoro, I.W. Control of Size and Morphology in NiO Particles Prepared by a Low-Pressure Spray Pyrolysis / I.W. Lenggoro, Z. Itoh, N. Iida, K. Okuyama. // *Materials Research Bulletin*. – 2003. – V.38. – №14. – P.1819-1827.

45. Beacha, E.R. Solvothermal synthesis of crystalline nickel oxide nanoparticles / E.R. Beacha, K. Shqau, S.E. Browna, S.J. Rozeveld, P.A. Morris // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – №15. – P.371-377.

46. Khan S.Z. Generation and characterization of NiO nanoparticles by continuous wave fiber laser ablation in liquid / S.Z. Khan, Y. Yuan, A. Abdolvand, M. Schmidt, P. Crouse, L. Li, Z. Liu, M. Sharp, K.G. Watkins // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2009. – V.11. – №6. – P.1421-1427.

47. Александрова, О.А. Исследование процессов осаждения основных карбонатов никеля из водных растворов его солей / О.А. Александрова, С.В. Добрыдnev, М.Ю. Молодцова // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов. Т.ХХХ, № 3 (172). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. – С. 113-115.

48. Fox T., Berke H. The color of complexes and UV-vis spectroscopy as an analytical tool of Alfred Werner's Group at the University of Zurich. CHIMIA // International Journal for Chemistry. – 2014. – V.68. – №5. – P.307-311.

49. Александрова, О.А. Получение ультрадисперсных частиц оксида никеля для анодов твердооксидных топливных элементов / О.А. Александрова, С.В. Добрыдnev // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) 18-22 сентября 2017 г. Сборник докладов, Екатеринбург. 2017. - С.61.

50. Пат. 2630956 РФ, МПК В01J 37/00 (2006.01), В01J 37/02 (2006.01), В01J 21/04 (2006.01), В01J 23/755 (2006.01). Способ получения оксидно-никелевого катализатора : N 2016135841 : Заявл. 06.09.2016 : Опубл. 15.09.2017 / В.Ю. Хатьков, А.А. Садовников, Ю.Д. Земляков, С.В. Добрыдnev, М.Ю. Молодцова, О.А. Александрова, А.Э. Тарасенкова. – 9с.

51. Шубин, А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз / А.А. Шубин, Н.С. Николаева, В.В. Иванов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – Т.3 – №2. – С.153-173.

52. Александрова, О.А. Кинетика диспергирования и растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном водном растворе. / О.А. Александрова, С.В. Добрыдnev, М.А. Неижмак // XXIII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. Тезисы докладов. Химические науки/ ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И.Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковск, 2021. - С. 37-40.

53. Александрова, О.А. Изучение кинетики растворения гидроксида никеля(II) в аммиачно-карбонатном водном растворе / О.А. Александрова, С.В. Добрыднев, Ю.Г. Резвов // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т.56. – №3. – С.369-373.

54. Cherrey, S.I. Synthesis and characterization of nano-sized nickel(II), copper(I) and zinc(II) oxide nanoparticles / S.I. Cherrey, O. Tillement, J.M. Dubois, F. Massicot, Y. Fort, J. Ghanbaja, S.B. Colin // Mater. Sci Eng. – 2002. – V.338. Issues 1-2. – P.70-75.

55. Calnan, H.J. High deposition rate aluminium-doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells / H.J. Calnan, B. Rech, H. Siekmann, A. Tiwari // Thin Solid Films. – 2008. – V.516. – №6. – P.1242-1248.

56. ZINC : [сайт] / Где и в каких отраслях применяется оксид цинка, как его получают?. - URL: <http://www.zdc.ru/faq/oksid-tsinka.htm> (дата обращения: 01.11.2021).

57. Chang, C.C. A study on fabrication of zinc oxide thin film acoustic sensors / C.C. Chang, J.H. Chang // Journal of the material science and technology. – 1996. – V.4. – P.49-53.

58. Özgür, Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho and H. Morkoç // J. Appl. Phys. – 2005. – V.98. – P.103.

59. Averin, I.A. Sol-Gel Technology Adaptation of Nanostructured Zinc Oxide for Flexible Electronics / I.A. Averin, I.A. Pronin, N.D. Yakushova, A.A. Karmanov, E.A. Alimova, S.E. Igoshina, V.A. Moshnikov, E.I. Terukov // Technical Physics. – 2019. – V.64. – С.1821-1826.

60. Фельдблюм, В. «Нано» на стыке наук: нанообъекты, нанотехнологии, нанобудущее. Ярославль / В. Фельдблюм // Электронное междисциплинарное издание. - 2013. – 267 с. URL: <https://library.rsu.edu.ru/blog/wp-content/uploads/2013/09/Фельдблюм-В.-Нано-на-стыке-наук.pdf> (дата обращения: 12.11.2022).

61. Ramskova, T. Biokinetics of different-shaped copper oxide nanoparticles in the freshwater gastropod, *Potamopyrgus antipodarum* / T. Ramskova, M.N. Croteaub, V.E. Forbesc, H. Selck // *Aquatic Toxicology*. 2015. – №163. – P.71-80.
62. Гарасько, Е.В. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов / Е.В. Гарасько, М.В. Тесакова, А.С. Чуловская // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*. – 2008. – Т.51. – №10. – С.116-119.
63. Gacia, P.D. Low-Temperature Synthesis of Copper oxide (CuO) Nanostructures with Temperature-Controlled Morphological Variations / P.D. Gacia, L.K. Shrestha, P. Bairi, N.M. Sanchez-Ballester, J.P. Hill, A. Boczkowska, H. Abe, K. Ariga // *Ceramics International*. – 2015. – V.41. – №8. – P.9426-9432.
64. Куликова, М.В. Синтез и оптические свойства наночастиц оксида железа для фотодинамической терапии / М.В. Куликова, В.И. Кочубей // *Известия Самарского научного центра РАН*. – 2012. – Т.14. – №4. – С.206-209.
65. Зимичев, А.М. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения (обзор) / А.М. Зимичев, Е.П. Соловьева // *Авиационные материалы и технологии*. – 2014. – №3. – С.55-60.
66. Manicone, P.F. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications / P.F. Manicone, P.R. Iommetti, L. Raffaelli // *J. of Dentistry*. – 2007. – V.35. – №11. – P.819-826.
67. Vagkopoulou, T. Koutayas S.O., Koidis P., Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramics / T. Vagkopoulou, S.O. Koutayas, P. Koidis // *The European journal of esthetic dentistry*. – 2009. – V.4. – P.130-151.
68. Панич, А.Е. Исследование электрофизических параметров пьезокерамических материалов на основе цирконаттитаната свинца, полученных по химической технологии / А.Е. Панич, Ф.Е. Пашков // *Известия ТРТУ*. – С.146-152.
69. Ko, Y.H. Wire-shaped ultraviolet photodetectors based on a nanostructured NiO/ZnO coaxial p-n heterojunction via thermal oxidation and hydrothermal growth

processes / Y.H. Ko, G. Nagaraju, J.S. Yu // *Nanoscale*. – 2015. – V.7. – №6. – P.2735-2742.

70. Zheng, X. Auembedded ZnO/NiO hybrid with excellent electrochemical performance as advanced electrode materials for supercapacitor / X. Zheng, X. Yan, Y. Sun, Z. Bai, G. Zhang // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – V.7. – №4. – P.2480-2485.

71. Балаев, Д.А. Магнитные свойства наночастиц NiO: вклады антиферромагнитной и ферромагнитной подсистем в различных диапазонах магнитных полей до 250 кОе / Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, А.А. Красиков, С.И. Попков, А.Д. Балаев, К.А. Шайхутдинов, В.Л. Кириллов, О.Н. Мартьянов // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т.59. – №8. – С.1524-1529.

72. Пат. 2626752 РФ, МПК H01L 31/042 (2014/01), H01G 9/20 (2006.01). Тандемный металлооксидный солнечный элемент : № 2016116137 : Заявл. 26.04.2016 : Оpubл. 31.07.2017 / Шевалевский О.И., Ларина Л.Л., Козлов С.С., Никольская А.Б., Вильданова М.Ф., Пашали А.А., Александров М.А. – 10с.

73. Jiang, Z.H. Synthesis of nanocrystalline NiO/doped CeO₂ compound powders through combustion of citrate/nitrate gel / J.S. Lian, X.Y. Zhang, H.P. Zhang, Z.H. Jiang, J. Zhang // *Materials Letters*. – 2004. – V.58. – №7. – P.1183-1188.

74. Churagulov, B.R. A.A. Burukhin, N.N. Oleynikov, P.E. Meskin. Synthesis of nanocrystalline nickel-zinc ferrites under hydrothermal conditions / B.R. Churagulov, A.A. Burukhin, N.N. Oleynikov, P.E. Meskin // *Materials Science and Technology*. – 2003. – V.19. – №6. – P.826-830.

75. Nejati, K. Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method / K. Nejati, R. Zabihi // *Chemistry Central Journal*. – 2012. – №6. – P.23.

76. Катализаторы и адсорбенты Johnson Matthey (Джонсон Матти) (Великобритания): [сайт] / ООО "Гаммапромсервис". - URL: <http://www.gammapromservice.com.ua/index.files/Page328.htm> (дата обращения: 16.10.2021).

77. Новые катализаторы : [сайт] / ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». - URL: <http://rudocs.exdat.com/docs/index-76192.html?page=11> (дата обращения: 01.11.2021).

78. Крейндель, Э.М. Конверсия метана природного газа. / Э. М. Крейндель, С. Э. Чарковская, В. М. Тесленко. - Москва; Ленинград : Химия, 1964. - 126 с.

79. Бурашникова, М.М. Гибридные суперконденсаторы на основе водных электролитов / М.М. Бурашникова, В.В. Клюев, Т.С. Храмкова, С.Д. Гриценко // Электрохимическая энергетика. – 2019. – Т.19. – №1. – С.3-36.

80. Meepho, M. Preparation of NiO-YSZ Substrate for Electrophoretic Deposition of thin YSZ Film / M. Meepho, D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech, P. Aungkavattana // Energy Procedia. – 2013. – V.34. – P.714-720.

81. Ковальчук, А.Н. Формирование анодного слоя NiO/YSZ для твердооксидных топливных элементов на металлической основе / А.Н. Ковальчук, А.О. Бордулева, И.В. Ионов; науч. рук. А.А. Соловьёв // Современные техника и технологии: сборник трудов XX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 14-18 апреля 2014 г. : в 3 т. — Томск : Изд-во ТПУ, 2014. — Т. 3. — С.331-332.

82. Roehrig, F.K. Freeze drying: a unique approach to the synthesis of ultrafine powders / F.K. Roehrig, T.R. Wright // J. Vac. Sci. and Techn. – 1972. – V.9. – №6. – P.1368-1372.

83. 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.

84. 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.

85. Либенсон, Г.А. Основы порошковой металлургии / Г.А. Либенсон. - М.: Металлургия, 1975. - 250 с.

86. Образцова, Е.Ю. Исследование закономерностей формирования и физико-химических свойств порошков оксида никеля, синтезированных методом электрохимического диспергирования никеля / Е.Ю. Образцова, А.Б. Килимник, А.В. Рухов // Вестник тамбовского государственного технического университета. – 2017. – Т.23, – №1. – С.104-110.

87. Yabao, J. Synthesis and characterization of ultrafine Ni-Co composite powder by freeze-drying / Xiaolixi, J. Yabao, N. Zuoren, Z. Tiejong // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – №10. – P.387-390.

88. Deng X.Y. Preparation of nano-NiO by ammonia precipitation and reaction in solution and competitive balance / X.Y. Deng, Z. Chen // Materials Letters. – 2004. – V.58. – P.276-280.

89. 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.

90. Beacha. E.R. Solvothermal synthesis of crystalline nickel oxide nanoparticles / E.R. Beacha, K. Shqau, S.E. Browna, S.J. Rozeveld, P.A. Morris // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V.115. – P.371-377.

91. Пат. 1673616 РФ, МПК C22B3/44, C22B23/00. Способ выделения никеля из отработанных растворов химического никелирования: №4699148/02; Заявл. 31.05.89 : Оpubл. : 30.08.91 / Тевтуль Я.Ю., Пахомова Э.П. – 2с.

92. Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. - Москва : Бином. Лаб. знаний, 2012. - 328 с.

93. Umemura, K. Surfactant Assisted Sol-Gel Synthesis of Nickel Oxide Nanostructures / K. Umemura, J.R.C. Mateo // Materials Science Forum. – 2018. – V.916. – P.74-78.

94. Пат. 2592892 РФ, МПК C01G 53/04 (2006.01), C25B 1/100 (2006.01), B82Y 40/00 (2006.01) Электрохимический способ получения наноразмерных структур оксида никеля (II): №2015110808/05, Заяв. 26.03.2015 : Оpubл. : 27.07.2016 / Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Роот Н.В., Кустов Л.М., Джунгурова Г.Е., Калмыков К.Б., Дунаев С.Ф. – 14с.

95. Thota, S. Sol-gel synthesis and anomalous magnetic behavior of NiO nanoparticles / S. Thota, J. Kumar // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – V.68. – P.1951-1964.

96. Rhamdhani, M.A. Basic Nickel Carbonate: Part I. Microstructure and Phase Changes during Oxidation and Reduction Processes / M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes // Metallurgical and Materials Transactions. – 2008. – V.39. – P 218-233.

97. INCO® Crude Nickel Carbonate: сайт / Nickel Carbonate. - URL: <http://www.vale.com/PT/business/mining/nickel/product-safety-information/SafetyDataSheets/IncoCrudeNickelCarbonate-CanadianMSDS.pdf> (дата обращения: 01.11.2021).

98. Химик : [сайт] / Никеля карбонат. - URL: <https://xumuk.ru/encyklopedia/2/2877.html> (дата обращения: 01.11.2021).

99. Ямукян, М.А. Получение порошкообразного никеля восстановлением основного карбоната никеля в режиме горения / М.А. Ямукян, Х.В. Манукян, С.Л. Харатян // Химический журнал Армении. – 2008. – Т.61. – №2. – С.159-166.

100. Вассерман, И.М. Производство минеральных солей. 2-е изд., перераб. и доп. - Ленинград : Госхимиздат., 1962. - 439 с

101. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Т.5. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. - 360 с.

102. Пат. 1225878 РФ, МПК С25В 1/00 (2006.01), С01G 53/06 (2006.01). Способ получения основной углекислой соли никеля: №3818032/23-26; Заявл. 30.11.84 : Оpubл. 23.04.86 / Головня К.И., Буторина Л.М., Пучкова С.Н., Рязанов А.И., Морозов Е.Г., Шамис М.М., Абрамов Ю.А., Минина Л.В., Полетаев С.В. – 3с.

103. Пат. 834253 РФ, МПК С25В 1/00 (2006.01), С01G 53/06 (2006/01). Способ получения основного углекислого никеля: №2771438/23-26 : Заявл. 28.05.79 : Оpubл. 30.05.81 / Сурков Ю.С., Шутов А.А., Мендельсон Э.А. – 2с.

104. Пат. 664923 РФ, МПК С01G 3/00 (2006.01), С01G 9/00 (2006.01), С01G 53/04 (2006.01), С01G 53/06 (2006.01). Способ получения основного карбоната или окиси меди, цинка или никеля: Рос. Федерация. №2428965/23-26 : Заявл.

13.12.76 : Оpubл. 30.05.79 / Кречмер Г.А., Ревзин И.Г., Оратовский В.И., Ткач Г.А., Заир-бек Я.С.А-Б. – 3с.

105. Пат. 1518307 РФ, МПК C01G 53/06 (2006.01). Способ получения гидроксокарбоната никеля: №4330109/23-26 : Заявл. 16.10.87 : Оpubл. 30.10.89 / Тарасова Т.В., Симонов М.В., Замышляев В.Г., Аксенов Н.Н., Руденко В.Д., Комова З.В., Дьяконов Я.И., Гажур Л.К. – 3с.

106. Пат. 2043301 РФ, МПК C01G 3/00(2006.01), C01G 3/02(2006.01), C01G 9/00(2006.01), C01G 9/02(2006.01), C01G 51/04(2006.01), C01G 51/06(2006.01), C01G 53/04(2006.01), C01G 53/06(2006.01). Способ получения основных углекислых солей меди, цинка, никеля и кобальта и их оксидов: №4949670/26 : Заявл. 26.06.91 : Оpubл. 10.09.95 / Аксенов Н.Н., Шаркина В.И., Соболевский В.С., Травин Л.В. – 15с.

107. Миргаязов, И.И. Современные методы получения синтез-газа и процесс Фишера-Тропша / И.И, Миргаязов, А.И. Абдуллин // Вестник Казанского Технологического университета. – 2014. – Т.17. – №9. – С.258-261.

108. Пат. 374900 РФ; МПК B01J 23/78(2006.01). Катализатор для химических процессов: №1397986 : Заявл. 08.01.1970 : Оpubл. 15.10.1978 / Голосман Е.З., Якерсон В.И., Соболевский В.С., Козлов Л.И., Крейндель А.И., Мамаева И.А., Галкина А.И., Боевская Е.А., Варламова А.М., Романова Н.И., Епишко Г.Ф. – 2с.

109. Пат. 2143320 РФ, МПК B01J 37/04 (2006.01), B01J 21/04 (2006.01), B01J 21/16 (2006.01), B01J 23/78 (2006.01). Способ приготовления катализатора для окислительно-восстановительных процессов: №99106901/04: Заявл. 13.04.1999 : Оpubл. 27.12.1999 / Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Крейндель А.И., Миронов Ю.В., Обысов А.В., Соболевский В.С., Якерсон В.И. – 4с.

110. Пат. 2074028 РФ, МПК B01J 37/04 (2006.01), B01J 23/78 (2006.01). Способ приготовления катализатора для окислительно-восстановительных процессов: №94036159/04 : Заявл. 27.09.1994 : Оpubл. 27.07.1997 / Нечуговский А.И., Голосман Е.З., Обысов А.В., Пуклик И.Р. – 19с.

111. Пат. 2604093 РФ; МПК В01J 37/02 (2006.01), В01J 23/755 (2006.01), Способ получения катализатора реакций гидрогенизации: №2015143251/04: Заявл. 09.10.2015 : Оpubл. 10.12.2016 / Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А. – 9с.

112. Пат. 2472587 РФ, МПК В01J 37/00 (2006.01), В01J 37/02 (2006.01), В01J 21/04(2006.01), В01J 23/755 (2006.01), С07С 1/04 (2006.01), С07С 9/04(2006.01). Способ получения катализатора метанирования: №2011144743/04 : Заявл. 03.11.2011 : Оpubл. 20.01.2013 / Дульнев А.В., Обысов А.В., Дормидонтова С.Г. – 5с.

113. Пат 2342740 РФ, МПК Н01М 8/00 (2006.01), Н01М 8/12 (2006.01). Твердооксидные топливные элементы с несущим анодом и с керметным электролитом: №2006123420/09 : Заявл. 01.12.2008 : Оpubл. 27.12.2008 / Фриннерти К., Кимбра Д. – 23с.

114. Химко : сайт / Каталог реактивов. - URL: <https://him96.ru/katalog> (дата обращения: 01.11.2022).

115. Кожина, Л.Ф. Никель и его соединения: свойства и методы определения. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия» / Л.Ф. Кожина, И.В. Косарева, Е.П. Ли - Саратов. Электронный ресурс. 2017. - 62 с.

116. Пикурова, Е.В. Синтез гибридных органо-неорганических материалов на основе α -Ni(OH) / Е.В. Пикурова, С.В. Сайкова, Д.И. Чистяков, И.В. Королькова, А.С. Самойло // Журнал СФУ. Химия. – 2019. – №12. – С.31-41.

117. Казимиров, В.Ю. Динамика решетки и кристаллическая структура гидроксидов никеля / В.Ю. Казимиров. Дубна: Объединенный ин-т ядерных исслед., 2006. - 22 с.

118. Волков, П.А., Шипунов А. Б. Статистическая обработка данных в учебно-исследовательских работах / П.А. Волков, А.Б. Шипунов. М.: Экопресс, 2008. - 60 с.

119. ГОСТ Эксперт. Единая база гостов РФ : [сайт] // ГОСТ 13455-91 Топливо твердое минеральное. Методы определения диоксида углерода

карбонатов [сайт]. URL: <http://gostexpert.ru/gost/gost-13455-91> (дата обращения: 01.11.2021).

120. Чакир, Б.А. Фотометрические методы анализа: Методические указания / Б.А. Чакир, Г.М. Алексеева. – СПб.: Изд-во СПХФА, 2002. - 44 с.

121. Саркисов, Ю.С. Лабораторный практикум по коллоидной химии: учебное пособие / Ю.С. Саркисов, А.Н. Павлова. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2013. - 100 с.

122. Шаталова, Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. Методическая разработка / Т.Б. Шаталова, О.А. Шляхтин, Е. Веряева. МГУ им. М.В. Ломоносова Факультет наук о материалах. Москва, 2011. - 72 с.

123. Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Издательство АСТ, 2003. - 683 с.

124. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 309 с.

125. Пассет, Б.В. Практикум по техническому анализу и контролю в производстве химико-фармацевтических препаратов и антибиотиков. / Б.В. Пассет, М.А. Антипов. - М.: Медицина, 1981. - 272 с.

126. Андреева, В.Д. Электронная микроскопия материалов: Учебное пособие / В. Д. Андреева, И. И. Горшков. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. - 139 с.

127. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. - М.: Изд. Мир, 1991. - 536 с.

128. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. канд. хим. наук Ю.А. Пентина; пер. с англ. В.М. Акимова. - Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. - 590 с

129. Saikova, S.V. Coprecipitation synthesis of nickel and cobalt hydroxides by use strong based anion resin A300 in OH – for mand NaOH solution / S.V. Saikova, , G.L. Pashkov, M.V. Panteleeva, E.V. Linok, G.N. Bondarenko // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2011. – №4. – P.329-338.

130. Зайцева, А.А. Методы синтеза α - , β -Ni(OH)₂ и выявление различий их физико-химических параметров / Зайцева А.А., И.Г. Горичев, С.В. Кузнецов // Вестник Брянского государственного университета. – 2013. – №4. – С.96-99.

131. Triest, M. Why does the middle band in the absorption spectrum of Ni(H₂O)₆²⁺ have two maxima? / M. Triest, G. Bussière, H. Bélisle, C. Reber // Journal of chemical education. – 2000. – V.77. – №5. – P.670.

132. Сальников, Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах / Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов. - Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989. - 287 с.

133. Бьеррум, Я. Образование аминов металлов в водном растворе / Пер. с англ. канд. хим. наук Г. Ф. Губской и Г. С. Терешина; Под ред. акад. И. В. Тананаева. - Москва: Изд-во иностр. лит., 1961. - 308 с.

134. Александрова О.А. Степень растворения гидроксида никеля (II) в смесях водных растворов аммиака и гидрокарбоната аммония / О.А. Александрова, С.В. Добрыднев, А.Н. Новиков // Журнал физической химии. – 2023. – Т.97. – №1. – С.71-74.

135. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. — СПб.: АНО НПО. Профессионал, 2004. - 998с.

136. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов. Кн. 2. / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. - М.: Химия 2001. - 583 с.

137. Степановский, Е.И. Химические равновесия в ионных системах. / Е.И. Степановский, Л.А. Брусницына // Электронное текстовое издание. Екатеринбург. - 2017. URL: https://study.urfu.ru/Aid/Publication/13588/1/Brusnizcyuna_Stepanovskih_ХРИС_ОП_УБЛ_ИЗД_.pdf (дата обращения: 01.11.2021).

138. Свиридова, Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика. Учебное пособие / Т.В. Свиридова. - Минск, БГУ. 2011. - 23 с.

139. Вишняков, А.В. Физическая химия. Учебник для ВУЗ-ов / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. - М.: Химия, 2012. - 839 с.

140. Карапетьянц, М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / М.Х. Карапетьянц. – М.: Наука, 1965. – 403 с.

141. Глушко, В.П. Термические константы веществ. Справочник в 10 выпусках. Выпуск 6 (Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Cs, Ir Pt). Ч. 1. Таблицы принятых значений / Авт. В. А. Медведев, Г. А. Бергман, В. П. Васильев и др. ; Под ред. акад. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1972. - 369 с.

142. Рябин, В.А., Остроумов, М.А., Свит, Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. - Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. – 390 с.

143. Левин А. Основные принципы анализа частиц. 12 с. сайт] / ООО «ЛабДепо-Мск». URL: http://www.rusnanonet.ru/download/equipment/basicapproach_particle_energrolab.pdf (дата обращения: 01.11.2021).

144. Бакуненко, Т.Т. Каталитические свойства веществ. Справочник / Т.Т. Бакуненко, А.А. Белая, В.Я. Вольфсон. - Изд-во: Наукова Думка, 1968. - 1462 с.

145. Технические условия ТУ 113-03-00209510-93-2002. Катализатор никелевый НИАП-03-01., ОАО «НИАП», 2002.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Статистическая обработка результатов растворения гидроксида никеля
в водных растворах гидрокарбоната аммония и аммиака

Таблица А.1 – Результаты статистической обработки результатов растворения гидроксида никеля в зависимости от состава аммиачно-карбонатной смеси через 1 час от начала опыта

Исходная Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, М	$\alpha_{\text{ср}}$	$ x_i - x_{\text{ср}} $			$(x_i - x_{\text{ср}})^2$			$\Sigma \Delta$ $(x_i - x_{\text{ср}})^2$	S_n	\hat{S}_x	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\bar{x} \pm \Delta x$
		I	II	III	I	II	III					
Исходная концентрация $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = 1,0$ М												
1	0,86	0,0083	0,017	0,0083	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$	0,014	0,0083	0,036	$0,86 \pm 0,04$
2	0,66	0,012	0,028	0,017	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,014	0,061	$0,66 \pm 0,06$
3	0,53	0,055	0,0050	0,060	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$	0,058	0,033	0,14	$0,53 \pm 0,14$
4	0,40	0,045	0,015	0,030	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	0,040	0,023	0,099	$0,40 \pm 0,10$
5	0,35	0,028	0,0083	0,037	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,033	0,019	0,083	$0,35 \pm 0,08$
6	0,32	0,047	0,012	0,058	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$	$5,72 \cdot 10^{-3}$	0,054	0,031	0,13	$0,32 \pm 0,13$
Исходная концентрация $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = 1,5$ М												
1	0,77	0,0017	0,013	0,012	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	0,013	$7,26 \cdot 10^{-3}$	0,031	$0,77 \pm 0,03$
2	0,57	0,028	0,013	0,042	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,037	$2,13 \cdot 10^{-2}$	0,091	$0,57 \pm 0,09$
3	0,43	0,0050	0,010	0,015	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	0,013	$7,64 \cdot 10^{-3}$	0,033	$0,425 \pm 0,03$
4	0,28	0,027	0,0083	0,018	$7,11 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	0,024	$1,36 \cdot 10^{-2}$	0,059	$0,28 \pm 0,06$
5	0,26	0,018	0,0083	0,027	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$7,11 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	0,024	$1,36 \cdot 10^{-2}$	0,059	$0,26 \pm 0,06$

Продолжение таблицы А.1

6	0,23	0,0017	0,012	0,013	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	0,013	$7,26 \cdot 10^{-3}$	0,031	0,23±0,03
Исходная концентрация $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = 2,0 \text{ М}$												
1	0,72	0,052	0,028	0,023	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$	0,045	0,026	0,11	0,72±0,11
2	0,54	0,043	0,007	0,037	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	0,040	0,023	0,10	0,54±0,10
3	0,42	0,043	0,008	0,052	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-3}$	0,048	0,028	0,12	0,42±0,12
4	0,33	0,027	0,007	0,033	$7,11 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,031	0,018	0,076	0,33±0,08
5	0,27	0,022	0,002	0,023	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0,023	0,013	0,056	0,27±0,06
6	0,24	0,020	0,020	0,040	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$	0,035	0,020	0,086	0,24±0,09

Таблица А.2 – Результаты статистической обработки результатов растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе при различных мольных соотношениях $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

Время, мин	$\alpha_{\text{ср}}$	$ x_i - x_{\text{ср}} $			$(x_i - x_{\text{ср}})^2$			$\Sigma\Delta(x_i - x_{\text{ср}})^2$	S_n	\hat{S}_x	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\bar{x} \pm \Delta x$
		I	II	III	I	II	III					
мольное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = 1$												
30	0,13	0,00	0,010	0,010	0,00	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,010	0,0058	0,025	$0,13 \pm 0,03$
60	0,17	0,0017	0,0083	0,0067	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,0076	0,0044	0,019	$0,17 \pm 0,02$
90	0,18	0,0033	0,0067	0,0033	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,0058	0,0033	0,014	$0,18 \pm 0,01$
120	0,20	0,0067	0,0017	0,0083	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,0076	0,0044	0,019	$0,20 \pm 0,02$
150	0,20	0,0017	0,0017	0,0033	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	0,0029	0,0017	0,0072	$0,20 \pm 0,01$
180	0,23	0,0217	0,018	0,0033	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$8,17 \cdot 10^{-4}$	0,020	0,0117	0,050	$0,23 \pm 0,05$
мольное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = 0,2$												
30	0,36	0,052	0,031	0,021	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-4}$	$4,34 \cdot 10^{-4}$	$4,05 \cdot 10^{-3}$	0,045	0,026	0,11	$0,36 \pm 0,11$
60	0,48	0,010	0,025	0,015	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$9,50 \cdot 10^{-4}$	0,022	0,013	0,054	$0,48 \pm 0,05$
90	0,54	0,0025	0,000	0,003	$6,25 \cdot 10^{-6}$	0,00	$6,25 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,0025	0,0014	0,006	$0,54 \pm 0,01$
120	0,58	0,019	0,0033	0,016	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-4}$	0,018	0,010	0,044	$0,58 \pm 0,04$
150	0,60	0,0083	0,0058	0,014	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,0071	0,031	$0,60 \pm 0,03$
180	0,61	0,013	0,011	0,024	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$	$8,79 \cdot 10^{-4}$	0,021	0,012	0,052	$0,61 \pm 0,05$
мольное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} = 0,4$												
30	0,42	0,042	0,0017	0,043	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$3,62 \cdot 10^{-3}$	0,043	0,025	0,11	$0,42 \pm 0,11$

Продолжение таблицы А.2

60	0,65	0,053	0,047	0,0067	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$5,07 \cdot 10^{-3}$	0,050	0,029	0,12	0,65±0,12
90	0,73	0,062	0,0083	0,053	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$6,72 \cdot 10^{-3}$	0,058	0,033	0,14	0,73±0,14
120	0,83	0,017	0,0017	0,018	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$6,17 \cdot 10^{-4}$	0,018	0,010	0,044	0,83±0,04
150	0,89	0,0033	0,013	0,017	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$4,67 \cdot 10^{-4}$	0,015	0,009	0,038	0,89±0,04
180	0,88	0,012	0,0083	0,0033	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$	0,010	0,006	0,026	0,88±0,03
мольное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,6$												
30	0,38	0,028	0,008	0,037	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,033	0,019	0,083	0,38±0,08
60	0,60	0,015	0,035	0,020	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	0,030	0,018	0,076	0,60±0,08
90	0,79	0,030	0,030	0,060	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$	0,052	0,030	0,13	0,79±0,13
120	0,84	0,022	0,012	0,033	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	0,029	0,017	0,073	0,84±0,07
150	0,91	0,012	0,007	0,018	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$5,17 \cdot 10^{-4}$	0,016	0,0093	0,040	0,91±0,04
180	0,91	0,008	0,022	0,013	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$7,17 \cdot 10^{-4}$	0,019	0,011	0,047	0,91±0,05
мольное соотношение $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,8$												
30	0,38	0,045	0,015	0,030	$2,02 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	0,040	0,023	0,099	0,38±0,10
60	0,58	0,073	0,067	0,007	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$9,87 \cdot 10^{-3}$	0,070	0,041	0,174	0,58±0,17
90	0,70	0,067	0,043	0,023	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$6,87 \cdot 10^{-3}$	0,059	0,034	0,145	0,70±0,15
120	0,82	0,048	0,008	0,057	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$5,62 \cdot 10^{-3}$	0,053	0,031	0,132	0,82±0,13
150	0,84	0,040	0,010	0,050	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$	0,046	0,026	0,114	0,84±0,11
180	0,92	0,023	0,012	0,012	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$8,17 \cdot 10^{-4}$	0,020	0,012	0,050	0,92±0,05

Таблица А.3 – Результаты статистической обработки результатов растворения гидроксида никеля в зависимости от времени опыта

Время, мин	$\alpha_{\text{ср}}$	$ x_i - x_{\text{ср}} $			$(x_i - x_{\text{ср}})^2$			$\Sigma \Delta$ $(x_i - x_{\text{ср}})^2$	S_n	\hat{S}_x	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\bar{x} \pm \Delta x$
		I	II	III	I	II	III					
10	0,17	0,0053	0,021	0,016	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$	0,019	0,011	0,05	$0,17 \pm 0,05$
15	0,25	0,0061	0,022	0,028	$3,77 \cdot 10^{-5}$	$4,81 \cdot 10^{-4}$	$7,88 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,026	0,015	0,06	$0,25 \pm 0,06$
20	0,31	0,023	0,031	0,054	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$9,43 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$4,33 \cdot 10^{-3}$	0,047	0,027	0,12	$0,31 \pm 0,12$
25	0,35	0,023	0,039	0,061	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$5,78 \cdot 10^{-3}$	0,054	0,031	0,13	$0,35 \pm 0,13$
30	0,42	0,046	0,011	0,057	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$	0,052	0,030	0,13	$0,42 \pm 0,13$
40	0,46	0,017	0,015	0,0018	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-6}$	$5,03 \cdot 10^{-4}$	0,016	0,0092	0,04	$0,46 \pm 0,04$
50	0,49	0,045	0,023	0,023	$2,03 \cdot 10^{-4}$	$5,06 \cdot 10^{-4}$	$5,06 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$	0,039	0,023	0,09	$0,49 \pm 0,09$
60	0,53	0,0073	0,024	0,016	$5,38 \cdot 10^{-5}$	$5,60 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$8,81 \cdot 10^{-4}$	0,021	0,012	0,05	$0,53 \pm 0,05$
90	0,55	0,0067	0,0042	0,011	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	0,009	0,0055	0,02	$0,55 \pm 0,02$
120	0,58	0,019	0,0033	0,016	$3,67 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,018	0,010	0,04	$0,58 \pm 0,04$
150	0,60	0,0083	0,0058	0,014	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,0071	0,03	$0,60 \pm 0,03$
180	0,61	0,013	0,011	0,024	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$5,84 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,021	0,012	0,05	$0,61 \pm 0,05$

Таблица А.4 – Результаты статистической обработки результатов растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе при 20 °С

Время, мин	$\alpha_{\text{ср}}$	$ x_i - x_{\text{ср}} $			$(x_i - x_{\text{ср}})^2$			$\Sigma \Delta$ $(x_i - x_{\text{ср}})^2$	S_n	\hat{S}_x	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\bar{x} \pm \Delta x$
		I	II	III	I	II	III					
10	0,15	0,023	0,008	0,032	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	0,028	0,0164	0,07	0,15±0,07
15	0,20	0,008	0,028	0,037	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	0,033	0,0192	0,08	0,20±0,08
20	0,24	0,007	0,028	0,022	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,026	0,0148	0,06	0,24±0,06
25	0,28	0,022	0,043	0,022	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-3}$	0,038	0,0217	0,09	0,28±0,09
30	0,33	0,042	0,078	0,037	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$9,22 \cdot 10^{-3}$	0,068	0,0392	0,17	0,33±0,17
35	0,38	0,052	0,073	0,022	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$8,52 \cdot 10^{-3}$	0,065	0,0377	0,16	0,38±0,16
40	0,41	0,028	0,072	0,043	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-3}$	$7,82 \cdot 10^{-3}$	0,063	0,0361	0,16	0,41±0,16
45	0,44	0,015	0,065	0,050	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$4,23 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$6,95 \cdot 10^{-3}$	0,059	0,0340	0,15	0,44±0,15
50	0,49	0,003	0,032	0,028	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	0,030	0,0174	0,08	0,49±0,08
60	0,53	0,013	0,027	0,013	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$7,11 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,023	0,0133	0,06	0,53±0,06

Таблица А.5 – Результаты статистической обработки результатов растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе при 30 °С

Время, мин	α_{cp}	$ x_i - x_{cp} $			$(x_i - x_{cp})^2$			$\Sigma \Delta$ $(x_i - x_{cp})^2$	S_n	\hat{S}_x	ε_{abc}	$\bar{x} \pm \Delta x$
		I	II	III	I	II	III					
10	0,28	0,0070	0,0030	0,0040	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	0	$4,90 \cdot 10^{-5}$	0,0061	0,0035	0,02	0,28±0,02
15	0,38	0,0013	0,0037	0,0023	0	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	0,0032	0,0019	0,01	0,38±0,01
20	0,46	0,0067	0,0013	0,0053	$5,44 \cdot 10^{-6}$	$4,44 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	0,0061	0,0035	0,02	0,46±0,02
25	0,52	0,0083	0,0007	0,0077	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	0,0080	0,0046	0,02	0,52±0,02
30	0,57	0,0023	0,0007	0,0017	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$4,44 \cdot 10^{-7}$	$4,44 \cdot 10^{-7}$	$5,44 \cdot 10^{-6}$	0,0021	0,0012	0,01	0,57±0,01
35	0,62	0,0050	0,0020	0,0070	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	0,0062	0,0036	0,02	0,62 ±0,02
40	0,65	0,0030	0,0010	0,0040	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,0036	0,0021	0,01	0,65±0,01
45	0,68	0,0060	0,0010	0,0050	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	0,0056	0,0032	0,01	0,68±0,01
50	0,72	0,0043	0,0003	0,0047	$5,44 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$4,44 \cdot 10^{-7}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	0,0045	0,0026	0,01	0,72±0,01
60	0,78	0,0043	0,0097	0,0053	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	0,0084	0,0048	0,02	0,78±0,02

Таблица А.6 – Результаты статистической обработки результатов растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе при 40 °С

Время, мин	α_{cp}	$ x_i - x_{cp} $			$(x_i - x_{cp})^2$			$\Sigma\Delta$	S_n	\hat{S}_x	ε_{abc}	$\bar{x} \pm \Delta x$
		I	II	III	I	II	III	$(x_i - x_{cp})^2$				
10	0,48	0,010	0,145	0,010	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	0,012	0,0067	0,03	$0,48 \pm 0,03$
15	0,64	0,048	0,022	0,027	$2,34 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$7,11 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$	0,10	0,0595	0,26	$0,64 \pm 0,26$
20	0,75	0,033	0,032	0,002	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$3,52 \cdot 10^{-3}$	0,042	0,0242	0,10	$0,75 \pm 0,10$
25	0,81	0,030	0,030	0,000	$9,00 \cdot 10^{-4}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	0	$2,12 \cdot 10^{-3}$	0,033	0,0188	0,08	$0,81 \pm 0,08$
30	0,88	0,037	0,018	0,018	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$3,36 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	0,030	0,0173	0,07	$0,88 \pm 0,07$
35	0,91	0,012	0,003	0,008	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,032	0,0183	0,08	$0,91 \pm 0,08$
40	0,92	0,002	0,012	0,013	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$	0,010	0,0060	0,03	$0,92 \pm 0,03$
45	0,94	0,008	0,002	0,007	$6,94 \cdot 10^{-5}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$3,17 \cdot 10^{-4}$	0,013	0,0073	0,03	$0,94 \pm 0,03$
50	0,95	0,003	0,007	0,003	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,0076	0,0044	0,02	$0,95 \pm 0,02$
60	0,95	0,007	0,003	0,003	$4,44 \cdot 10^{-5}$	$1,11E-05$	$1,11 \cdot 10^{-35}$	$6,67 \cdot 10^{-5}$	0,0058	0,0033	0,01	$0,95 \pm 0,01$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Статистическая обработка данных по определению стехиометрического состава синтезированного
основного карбоната никеля

Таблица Б.1 – Экспериментальные и рассчитанные данные по разложению карбоната натрия и основного карбоната никеля

Вещество №	Na ₂ CO ₃			Ni ₂ (OH) ₂ CO ₃		Содержание карбонатной части ОКН, ·10 ² , моль	Содержание гидроксидно й части ОКН , ·10 ² , моль	Количество о моль гидроксид а никеля	Отношение NiCO ₃ /Ni(OH) ₂
	V, мл	среднее	Количес- тво моль	V, мл	Количес- тво моль				
1	0,1	41,67	0,0009	69	0,002	0,279	0,220	0,002	0,987
2	0,2	61,33	0,0018	71	0,002	0,291	0,208	0,002	1,089
3	0,3	82,33	0,0028	68	0,002	0,273	0,226	0,002	0,940
4	0,4	99,33	0,0037	69	0,002	0,279	0,220	0,002	0,987
5	0,5	110,00	0,0047	70	0,002	0,285	0,214	0,002	1,037
6	0,6	133,33	0,0056	71	0,002	0,291	0,208	0,002	1,089
7	0,7	145,67	0,0066	68	0,002	0,273	0,226	0,002	0,940
8	0,8	169,67	0,0075	69	0,002	0,279	0,220	0,002	0,987
9	0,9	190,33	0,0084	72	0,002	0,297	0,202	0,002	1,145
10	1	216,00	0,0094	70	0,002	0,285	0,214	0,002	1,037
$\bar{x} \pm \Delta x$	1	216,00	0,0094	69,6	0,002	0,282	0,217	0,002	1,019

Таблица Б.2 – Статистическая обработка данных по разложению карбоната натрия

Объем выделившегося CO ₂ , мл	$ x_i - x_{cp} $	$(x_i - x_{cp})^2$	$\Sigma \Delta(x_i - x_{cp})^2$	S_n	\hat{S}_x	ε_{abc}	$\bar{x} \pm \Delta x$
41	0,10	0,01	2,20	0,74	0,33	0,93	40,09±0,93
42	1,11	1,21					
41	0,92	0,81					
40	0,41	0,16					
41	0,10	0,01					
61	0,21	0,04	2,80	0,84	0,37	1,05	60,08±1,05
62	1,21	1,44					
60	0,80	0,64					
61	0,23	0,04					
60	0,82	0,64					
81	0,22	0,04	2,81	0,84	0,37	1,05	81,07±1,05
82	0,81	0,64					
81	0,22	0,04					
80	1,21	1,44					
82	0,84	0,70					

Продолжение таблицы Б.2

99	1,60	2,56	5,21	1,14	0,51	1,43	97,40±1,43
97	0,40	0,16					
98	0,61	0,36					
96	1,40	1,96					
97	0,41	0,16					
110	0,80	0,64	2,81	0,85	0,37	1,05	109,01±1,05
109	0,21	0,04					
108	1,22	1,44					
110	0,80	0,64					
109	0,20	0,04					
133	0,81	0,64	2,81	0,84	0,37	1,04	133,01±1,04
132	0,21	0,04					
131	1,21	1,44					
132	0,21	0,04					
133	0,81	0,64					

Продолжение таблицы Б.2

145	1,00	1,00	4,00	1,00	0,45	1,25	145,02±1,25
144	0,00	0,00					
143	1,00	1,00					
143	1,00	1,00					
145	1,00	1,00					
169	0,80	0,64	2,80	0,84	0,37	1,04	168,00±1,04
168	0,20	0,04					
169	0,81	0,64					
167	1,21	1,44					
168	0,21	0,04					
190	0,61	0,36	3,21	0,90	0,40	1,12	190,03±1,12
189	0,41	0,16					
188	1,41	1,96					
190	0,60	0,36					
190	0,60	0,36					

Продолжение таблицы Б.2

218	2,00	4,00	6,00	1,22	0,55	1,53	216,00±1,53
215	1,00	1,00					
216	0,00	0,00					
215	1,00	1,00					
216	0,00	0,00					

Таблица Б.3 – Статистическая обработка данных объема, выделившегося CO₂ по разложению основного карбоната никеля

Объем выделившегося CO ₂ , мл	$ x_i - x_{cp} $	$(x_i - x_{cp})^2$	$\sum \Delta(x_i - x_{cp})^2$	S_n	\hat{S}_x	ε_{abc}	$\bar{x} \pm \Delta x$
69	0,40	0,16	5,21	1,14	0,50	1,42	69,42±1,42
71	1,61	2,56					
68	1,40	1,96					
69	0,41	0,16					
70	0,60	0,36					

Таблица Б.4 – Статистическая обработка данных количества вещества карбоната никеля по разложению основного карбоната никеля

Количество вещества карбоната никеля $\cdot 10^4$, моль	$ (x_i - x_{cp}) \cdot 10^5$	$(x_i - x_{cp})^2 \cdot 10^{11}$	$\Sigma \Delta(x_i - x_{cp})^2 \cdot 10^{12}$	$S_n \cdot 10^8$	$\hat{S}_x \cdot 10^8$	$\varepsilon_{абс} \cdot 10^4$	$(\bar{x} \pm \Delta x) \cdot 10^4$
0,24	0,00	0,00	0,20	0,71	0,32	0,88	0,24±0,88
0,25	0,01	0,10					
0,24	0,00	0,00					
0,23	0,01	0,10					
0,24	0,00	0,00					

Таблица Б.5 – Статистическая обработка данных содержания карбонатной части по разложению основного карбоната никеля

Содержание карбонатной части ОКН $\cdot 10^2$, г	$ (x_i - x_{cp}) \cdot 10^3$	$(x_i - x_{cp})^2 \cdot 10^8$	$\Sigma \Delta(x_i - x_{cp})^2 \cdot 10^9$	$S_n \cdot 10^6$	$\hat{S}_x \cdot 10^6$	$\varepsilon_{абс} \cdot 10^2$	$(\bar{x} \pm \Delta x) \cdot 10^2$
0,27	0,10	1,00	0,10	0,50	0,22	0,01	0,28±0,01
0,29	0,10	1,00					
0,27	0,10	1,00					
0,28	0,00	1,00					
0,29	0,10	1,00					

Таблица Б.6 – Статистическая обработка данных содержания гидроксидной части по разложению основного карбоната никеля

Содержание гидроксидной части ОКН · 10 ² , г	$ (x_i - x_{cp}) \cdot 10^4$	$(x_i - x_{cp})^2 \cdot 10^{10}$	$\Sigma \Delta(x_i - x_{cp})^2 \cdot 10^{10}$	$S_n \cdot 10^6$	$\hat{S}_x \cdot 10^6$	$\varepsilon_{abc} \cdot 10^2$	$(\bar{x} \pm \Delta x) \cdot 10^2$
0,22	0,20	0,40	0,68	0,42	0,18	0,01	0,22±0,01
0,21	0,80	6,40					
0,23	1,20	1,44					
0,22	0,002	0,40					
0,21	0,008	0,06					

Таблица Б.7 – Статистическая обработка данных отношения NiCO₃/Ni(OH)₂ по разложению основного карбоната никеля

Отношение NiCO ₃ /Ni(OH) ₂	$ x_i - x_{cp} $	$(x_i - x_{cp})^2$	$\Sigma \Delta(x_i - x_{cp})^2$	S_n	\hat{S}_x	ε_{abc}	$\bar{x} \pm \Delta x$
0,98	-0,02	0,04	0,01	0,05	0,02	0,07	1,00±0,07
1,08	0,08	0,06					
0,94	-0,06	0,36					
0,98	-0,03	0,09					
1,03	0,03	0,09					

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Седиментационный анализ гидроксида никеля

В.1. Методика проведения седиментационного анализа

Для определения размера частиц в системах с относительно низкой дисперсностью ($10^{-6} - 10^{-4}$ м) широко применяют седиментационный метод анализа, целью проведения которого является построение кривых распределения (интегральной и дифференциальной) частиц по размерам.

В данной работе рассмотрен седиментационный анализ суспензий оксида цинка в водно-глицериновой смеси и ОКЦ в водно-глицериновой смеси в гравитационном поле методом непрерывного взвешивания осадка. Он заключается в том, что исследуемый порошок переводят в суспензию и определяют скорость осаждения частиц под действием сил тяжести [109-110].

Осаждение частиц суспензии происходит под действием седиментационной силы, которая, с учетом поправки на потерю в весе по закону Архимеда, определяется следующим образом [110]:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_a = V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g, \quad (1)$$

где F_g – гравитационная сила;

F_a – сила Архимеда;

V – объем частицы;

ρ и ρ_0 – плотности частиц (кг/м^3) дисперсной фазы и дисперсной среды соответственно;

r – размер сферической частицы;

g – ускорение свободного падения.

При ламинарном движении частицы в определенной среде возникает сопротивление в виде силы трения, пропорциональной скорости движения частицы. Согласно закону Стокса, сила трения для частицы сферической формы равна:

$$F_{\text{тр}} = \beta \cdot U = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot U, \quad (2)$$

где β – коэффициент трения;

U – скорость движения частицы, м/с;

η – вязкость дисперсной среды.

Линейная скорость осаждения частиц определяется уравнением:

$$U = \frac{H}{\tau} \quad (3)$$

где H – высота столба суспензии;

τ – время осаждения.

В первый момент начала движения частицы её скорость мала, поэтому частица движется ускоренно. Однако по мере увеличения скорости движения растёт и сила трения, и в некоторый момент времени сила трения уравнивает силу тяжести, вследствие чего частица начинает двигаться с постоянной скоростью. Из равенства $F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}}$, можно установить связь между скоростью осаждения частицы и её радиусом [110]:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot U}{2 \cdot \Delta\rho \cdot g}} = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot H}{2 \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot \tau}} \quad (4)$$

Из полученного выражения следует, что скоростью движения можно управлять, изменяя плотность и вязкость среды.

Способность к седиментации принято выражать через константу седиментации, которая определяется скоростью седиментации [109]:

$$S_{\text{сед}} = \frac{m}{\beta} = \frac{V \cdot (\rho - \rho_0)}{\beta} = \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0)}{6\pi \cdot r \cdot \eta} = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0)}{9\eta}, \quad (5)$$

где m – относительная масса частицы.

Наиболее удобным методом седиментационного анализа является непрерывное взвешивание. Данный метод сводится к определению скорости накопления осадка на чашке весов [110]. По результатам опыта строят кривую седиментации, т.е. кривую зависимости массы осевшего осадка от времени:

$$Q = f(\tau), \quad (6)$$

где Q – масса осадка на чашке, накопившаяся ко времени τ , в процентах от общей массы частиц суспензии в объеме над чашкой.

Для монодисперсной системы линия, выражающая скорость накопления осадка, будет представлять собой прямую, выходящую из начала координат, под углом $\frac{dQ}{d\tau}$ к оси абсцисс. Величина этого угла зависит от размеров частиц и концентрации дисперсной фазы при данной высоте осаждения [110].

Удельную поверхность порошка рассчитывают согласно уравнению (6):

$$S_{y\delta} = \frac{3}{r \cdot \rho}. \quad (7)$$

Более точные результаты можно получить, прибегая к аналитическому приему расчета кривой распределения, предложенного Н.Н. Цюрупой [110].

Кривая седиментации описывается следующим уравнением [109]:

$$m = Q_m \cdot \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \cdot \alpha. \quad (8)$$

где m – масса осадка дисперсной фазы, осевшей к данному моменту времени, г;
 τ – время осаждения;

τ_0 и Q_m – постоянные, имеющие соответственно размерности m и τ .

По физическому смыслу Q_m характеризует количество порошка, которое оседает за бесконечно большой интервал времени [109].

При $\tau = \tau_0$, $m = Q_m/2$, поэтому τ_0 – «половинное время седиментации» [109].

Общее количество порошка, осевшее к любому моменту времени, выразится:

$$m = Q + \left(\frac{dm}{d\tau}\right)_\tau \cdot \tau. \quad (9)$$

Из уравнений (2.8) и (2.9) выражение для Q будет иметь вид:

$$Q = Q_m \cdot \left(\frac{\tau}{\tau + \tau_0}\right)^2 = Q_m \cdot \alpha^2. \quad (10)$$

Так как α может быть выражена через размер частиц, то аналитическое выражение интегральной кривой распределения частиц по размерам будет иметь вид:

$$Q = Q_m \cdot \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2}\right)^2. \quad (11)$$

Дифференцирование уравнения (11) позволяет получить уравнение дифференциальной кривой распределения частиц по размерам:

$$F = \left| \frac{dQ}{dr} \right| = \frac{4Q_m}{r_o} \varepsilon. \quad (12)$$

Значения α^2 и ε являются справочными данными и зависят от отношения r/r_o [109].

По уравнениям (11) и (12) можно определить значения трех основных радиусов, характеризующих полидисперсную систему: $r_{\text{мин}}$ – минимальный радиус, r_n – наивероятнейший радиус, $r_{\text{макс}}$ – максимальный радиус [109].

Из уравнения (11) при $Q = 100\%$ минимальный радиус определяется уравнением:

$$r_{\text{мин}} = r_o \cdot (0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}. \quad (13)$$

Дифференцированием уравнения (12) и приравниванием производной нулю, получают значение наивероятнейшего радиуса:

$$r_n = r_o/2,24. \quad (14)$$

Максимальное значение радиуса определяется:

$$r_{\text{макс}} = 3r_o. \quad (15)$$

Степень полидисперсности определяется отношением максимального радиуса к минимальному [109]:

$$\Pi = \frac{r_{\text{макс}}}{r_{\text{мин}}} = \frac{3}{(0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}}. \quad (16)$$

Задача седиментационного анализа сводится к определению двух коэффициентов: Q_m и r_o . И построению интегральной и дифференциальной кривой распределения.

В.2. Седиментационный анализ водно-глицериновой суспензии гидроксида
никеля

Проводили седиментационный анализ водно-глицериновой суспензии гидроксида никеля в соответствии с методикой (ПРИЛОЖЕНИЕ В.1).

Данные опытов представлены в таблице В.1.

Таблица В.1 – Экспериментальные данные седиментационного анализа гидроксида никеля

№ п/п Время, с	Q, мг						τ/Q
	1	2	3	4	5	Среднее	
10	75	75	70	75	73	73,6	0,14
15	100	100	110	100	90	100	0,15
30	130	130	120	123	119	124,4	0,24
50	140	140	130	128	130	133,6	0,37
70	145	147	140	130	135	139,4	0,50
90	147	153	150	133	138	144,2	0,62
110	148	155	157	135	147	148,4	0,74
130	150	157	159	137	153	151,2	0,86
150	151	159	160	143	156	153,8	0,98
170	152	160	160	145	160	155,4	1,09
190	153	161	161	149	163	157,4	1,21
210	155	161	163	150	167	159,2	1,32
250	157	167	167	155	168	162,8	1,54
270	158	170	167	159	170	164,8	1,64
290	161	175	168	165	175	168,8	1,72
310	167	176	168	167	176	170,8	1,82

Продолжение таблицы В.1

330	170	177	170	169	179	173	1,91
350	174	177	171	171	181	174,8	2,00
370	177	178	173	175	183	177,2	2,09
390	180	179	175	176	184	178,8	2,18
410	181	180	180	179	186	181,2	2,26
430	181	181	185	183	187	183,4	2,34

Дифференциальные и интегральные кривые распределения рассчитывали для ряда произвольных значений радиусов (по уравнениям 10, 12), но включая в него $r_{пр}$, r_n , r_m . Данные расчета представлены в таблице В.2 [109].

Таблица В.2 – Данные для построения дифференциальных кривых

$r \cdot 10^5$, м	α	ε	$F \cdot 10^6$, м
6,05	0,27	0,032	0,66
4,94	0,36	0,061	1,25
3,49	0,53	0,14	2,83
2,71	0,65	0,20	4,12
2,29	0,72	0,23	4,79
2,02	0,77	0,25	5,12
1,83	0,80	0,26	5,27
1,68	0,83	0,26	5,32
1,56	0,85	0,26	5,31
1,47	0,86	0,26	5,26
1,39	0,88	0,25	5,20
1,32	0,89	0,25	5,13
1,21	0,90	0,24	4,97
1,17	0,91	0,24	4,89

Продолжение таблицы В.2

1,12	0,91	0,23	4,81
1,09	0,92	0,23	4,73
1,05	0,92	0,23	4,65
1,02	0,93	0,22	4,57
0,99	0,93	0,22	4,50
0,97	0,94	0,22	4,43
0,95	0,94	0,21	4,36
0,92	0,94	0,21	4,30

Таблица В.3 – Статистическая обработка результатов экспериментальных данных седиментационного анализа гидроксида никеля

Время, сек	Среднее	$ x_i - x_{cp} $					$(x_i - x_{cp})^2$					$\Sigma \Delta$ $(x_i - x_{cp})^2$	S_n	\hat{S}_x	ε_{abc}	$\bar{x} \pm \Delta x$
		I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V					
10	73,6	1,4	1,4	3,6	1,4	0,6	1,9	1,96	12,96	1,96	0,36	19,2	2,2	0,31	0,87	73,6±0,87
15	105,0	5,0	5,0	5,0	5,0	15	25,0	25,0	25,0	25,0	22,5	325,0	9,0	1,12	3,11	105,0±3,11
30	124,4	5,6	5,6	4,4	1,4	5,4	31,36	31,36	19,36	1,96	29,16	113,2	5,3	1,25	3,48	124,4±3,48
50	133,6	6,4	6,4	3,6	5,6	3,6	40,96	40,96	12,96	31,36	12,96	139,2	5,9	1,43	3,98	133,6±3,98
70	139,4	5,6	7,6	0,6	9,4	4,4	31,36	57,76	0,36	88,36	19,36	197,2	7,0	1,70	4,72	139,4±4,72
90	144,2	2,8	8,8	5,8	11,2	6,2	7,84	77,44	33,64	125,44	38,44	282,8	8,4	1,97	5,47	144,2±5,47
110	148,4	0,4	6,6	8,6	13,4	1,4	0,16	43,56	73,96	179,56	1,96	299,2	8,6	1,48	4,10	148,4±4,10
130	151,2	1,2	5,8	7,8	14,2	1,8	1,44	33,64	60,84	201,64	3,24	300,8	8,7	1,30	3,61	151,2±3,61
150	153,8	2,8	5,2	6,2	10,8	2,2	7,84	27,04	38,44	116,64	4,84	194,8	7,0	1,16	3,23	153,8±3,23
170	155,4	3,4	4,6	4,6	10,4	4,6	11,56	21,16	21,16	108,16	21,16	183,2	6,8	1,03	2,86	155,4±2,86
190	157,4	4,4	3,6	3,6	8,4	5,6	19,36	12,96	12,96	70,56	31,36	147,2	6,1	0,80	2,24	157,4±2,24
210	159,2	4,2	1,8	3,8	9,2	7,8	17,64	3,24	14,44	84,64	60,84	180,8	6,7	0,40	1,12	159,2±1,12
250	163,0	6,0	4,0	4,0	8,0	5,0	36	16	16	64	25	157,0	6,3	0,89	2,49	163,0±2,49
270	166,0	8,0	4,0	1,0	7,0	4,0	64	16	1	49	16	146,0	6,0	0,89	2,49	166,0±2,49

Продолжение таблицы В.3

290	168,8	7,8	6,2	0,8	3,8	6,2	60,84	38,44	0,64	14,44	38,4	152,8	6,2	1,39	3,85	168,8±3,85
310	170,8	3,8	5,2	2,8	3,8	5,2	14,44	27,04	7,84	14,44	27,0	90,8	4,8	1,16	3,23	170,8±3,23
330	173,0	3,0	4,0	3,0	4,0	6,0	9,0	16,0	9,0	16,0	36,0	86,0	4,6	0,89	2,49	173,0±2,49
350	174,8	0,8	2,2	3,8	3,8	6,2	0,64	4,84	14,44	14,44	38,4	72,8	4,3	0,49	1,37	174,8±1,37
370	177,2	0,2	0,8	4,2	2,2	5,8	0,04	0,64	17,64	4,84	33,6	56,8	3,8	0,18	0,50	177,2±0,50
390	178,8	1,2	0,2	3,8	2,8	5,2	1,44	0,04	14,44	7,84	27,0	50,8	3,6	0,04	0,12	178,8±0,12
410	181,2	0,2	1,2	1,2	2,2	4,8	0,04	1,44	1,44	4,84	23,0	30,8	2,8	0,27	0,75	181,2±0,75
430	183,4	2,4	2,4	1,6	0,4	3,6	5,76	5,76	2,56	0,16	13,0	27,2	2,6	0,54	1,49	183,4±1,49

ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Стандартные и рассчитанные энергии Гиббса образования основных карбонатов металлов в твердом состоянии

Таблица Г.1 – Стандартные и рассчитанные энергии Гиббса образования основных карбонатов металлов в твердом состоянии

Соединение	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль	Карбонат Me	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль (карбонат)	Гидроксид Me	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль (гидроксида)	Вода	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль (воды)	$\Sigma \Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль
$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-5863,92	MgCO_3	-1012,11	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-833,71	H_2O	-237,41	-5831,76
$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-2568,33	MgCO_3	-1012,11	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-833,71	H_2O	-237,41	-2558,03
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-1723,81	MgCO_3	-1012,11	-	-	H_2O	-237,41	-1724,32
$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-2199,95	MgCO_3	-1012,11	-	-	H_2O	-237,41	-2199,13
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	-900,89	CuCO_3	-518,36	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-359,48	-	-	-877,84
$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	-1431,14	CuCO_3	-518,36	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-359,48	-	-	-1396,21
$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	-3159,92	ZnCO_3	-732,48	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	-555,91	-	-	-3132,69
Соединение	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль (расчет)	Карбонат Me	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль (карбонат)	Гидроксид Me	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль (гидроксида)	Вода	$\Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль (воды)	$\Sigma \Delta_f G^\circ(298)$, кДж/моль
$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$	-1090,46	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	-	-	-1076,29
$\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-2042,76	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-2025,93
$\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-2502,40	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-2484,29

Продолжение таблицы Г.1

$4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$	-2469,39	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-2451,37
$2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$	-1550,11	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-1534,65
$4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{NiCO}_3$	-3708,71	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-3687,23
$2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{NiCO}_3$	-4028,75	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-4006,37
$4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2707,47	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-2688,78
$2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1788,18	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-1772,06
$4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{NiCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-6565,61	NiCO_3	-617,93	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-458,36	H_2O	-237,41	-6536,15