

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЫХОДА ПО ТОКУ

© 2019 г. В.М. Рудой, Н.И. Останин, Т.Н. Останина, А.Б. Даринцева,
В.С. Никитин, А.И. Черепанова

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 05.06.19 г., доработана 27.06.19 г., подписана в печать 01.07.19 г.

Рассмотрен метод определения фарадеевского выхода по току (Ce_F), основанный на соотношении парциальных токов выделения металла и водорода. Для расчета величины Ce_F на основании поляризационных измерений необходимо знать рабочую плотность тока и потенциал (E_p), при котором происходит осаждение металла в соответствующем растворе, а также кинетические параметры выделения водорода для определения парциальной плотности тока водорода (i_{H_2}) при этом потенциале. С помощью предложенного метода был проведен расчет выхода по току для процессов экстракции никеля и нанесения никелевого покрытия из растворов, содержащих сульфат никеля, при плотности тока 300 А/м². Определены кинетические параметры выделения водорода по поляризационной кривой, полученной в растворе фоновом электролите, содержащем 120 г/л сульфата магния и 18 г/л борной кислоты при pH = 3,9. Получено уравнение для расчета парциальной плотности тока выделения водорода при любом потенциале по кинетическим параметрам. Использование кинетических закономерностей позволило рассчитать Ce_F никеля в сульфатных растворах разного состава с pH = 3,0 и 4,1. Рассчитанные значения Ce_F в пределах статистической погрешности совпали с величиной выхода по току, определенной весовым методом с применением медного кулометра. Показано, что разделение коммерческого показателя «суммарный выход по току» (Ce_Σ) на фарадеевский (Ce_F) и аппаратный (Ce_{ap}) в сочетании с использованием метода парциальных поляризационных кривых позволяет получить дополнительную информацию о степени совершенства технологического процесса.

Ключевые слова: никель, электроэкстракция, выход по току, кинетические параметры, парциальные кривые.

Рудой В.М. — докт. хим. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28). E-mail: vlmx@rambler.ru.

Останин Н.И. — канд. техн. наук, доцент кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: n.i.ostanin@urfu.ru.

Останина Т.Н. — докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: ostni@mail.ru.

Даринцева А.Б. — канд. хим. наук, доцент кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru.

Никитин В.С. — канд. хим. наук, инженер-исследователь кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru.

Черепанова А.И. — студентка кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: cherepanovaalexandra@gmail.com.

Для цитирования: Рудой В.М., Останин Н.И., Останина Т.Н., Даринцева А.Б., Никитин В.С., Черепанова А.И. Использование поляризационных измерений для расчета выхода по току. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 5. С. 32–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-32-39.

Rudoy V.M., Ostanin N.I., Ostanina T.N., Darintseva A.B., Nikitin V.S., Cherepanova A.I.

Application of polarization measurements for current efficiency calculation

The paper considers a method used to determine Faraday current efficiency (Ce_F) based on the ratio of partial currents of metal and hydrogen reduction. To calculate the Faraday current efficiency based on polarization measurements, it is necessary to know the working current density and potential (E_p) at which the metal is deposited in the corresponding solution, as well as kinetic parameters of hydrogen evolution for determining the partial current density of hydrogen (i_{H_2}) at this potential. The proposed method was used to calculate current efficiency for the processes of nickel extraction and nickel coating application from solutions containing nickel sulfate at current density of 300 A/m². The study allowed to determine kinetic parameters of hydrogen evolution by the polarization curve obtained in the background electrolyte solution containing 120 g/l of magnesium sulfate and 18 g/l of boric acid at pH = 3.9. An equation was obtained to calculate the partial current density of hydrogen evolution at any potential by kinetic parameters. The use of kinetic regularities made it possible to calculate nickel Ce_F in sulphate solutions of different composition and with different pH values (3.0 and 4.1). The calculated Ce_F values within the margin of error coincide with the current efficiency value determined by the gravimetric method using a copper coulometer. It is shown that the division of the «total current efficiency» (Ce_Σ), which is a

commercial indicator, into Faraday (Ce_F) and apparatus (Ce_{ap}) indicators in combination with the method using partial polarization provide additional information about the degree of process perfection.

Keywords: nickel, electroextraction, current efficiency, kinetic parameters, partial curves.

Rudoy V.M. — Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of technology of electrochemical manufactures (TEM), Ural Federal University (UrFU) (620062, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 28). E-mail: vlmx@rambler.ru.

Ostanin N.I. — Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: n.i.ostanin@urfu.ru.

Ostanina T.N. — Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: ostni@mail.ru.

Darintseva A.B. — Cand. Sci. (Chem.), assistant prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: a.b.darintseva@urfu.ru.

Nikitin V.S. — Cand. Sci. (Chem.), research engineer of the Department of TEM, UrFU. E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

Cherepanova A.I. — student of the Department of TEM, UrFU. E-mail: cherepanovaalexandra@gmail.com.

Citation: Rudoy V.M., Ostanin N.I., Ostanina T.N., Darintseva A.B., Nikitin V.S., Cherepanova A.I. Application of polarization measurements for current efficiency calculation. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 5. P. 32–39 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-5-32-39.

Введение

Закон Фарадея относится к числу наиболее точных законов природы, однако на практике нередко количество прореагировавшего вещества отличается от рассчитанного по закону Фарадея. Это отклонение обычно выражают с помощью показателя «выход по току», который представляет собой отношение массы реально полученного целевого продукта к массе, рассчитанной по закону Фарадея. Это коммерческий показатель, который учитывает все факторы, влияющие на выход по току. В данной работе мы будем его называть суммарным выходом по току (Ce_{Σ}) и выражать в долях единицы.

Детальный анализ показывает, что низкая эффективность использования электрического тока определяется двумя группами причин. К первой относятся факторы, обусловленные природой процесса: наличие параллельных электрохимических и (или) химических реакций, существование ионов различной валентности. Отклонения, вытекающие из-за влияния этих факторов, отражает фарадеевский выход по току (Ce_F). Ко второй группе относятся дефекты обслуживания и конструкции электролизера: короткие замыкания, утечки тока на землю, смешение продуктов электролиза, потери при фасовке, транспортировке и т.п. Эти отклонения учитывает аппаратный выход по току (Ce_{ap}). Суммарный выход по току представляет собой произведение этих величин [1]:

$$Ce_{\Sigma} = Ce_{ap} \cdot Ce_F. \quad (1)$$

Важной особенностью такого структурирования показателя является возможность выяснения

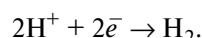
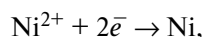
причин, которые не позволяют повысить эффективность процесса электролиза. Однако формальное представление суммарного выхода по току в виде сомножителей не позволяет их разделить. При этом два из этих показателей, а именно Ce_{Σ} и Ce_F , можно определить независимо. Суммарный выход по току (Ce_{Σ}) рассчитывают исходя из общего количества полученного продукта и затраченного количества электричества. Эту величину определяют в масштабах производства, и она включает все виды потерь. Для нахождения Ce_F необходимы специальные методы, позволяющие, с одной стороны, с высокой точностью измерять количество пропущенного через систему электричества, а с другой стороны, определять массу осажденного на катоде металла [2–8], объем выделившегося за время электролиза газа [9–14] или соотношение количества электричества при катодном получении продукта и анодном его растворении [15, 16]. В лабораторных условиях при тщательном проведении эксперимента суммарный выход по току и фарадеевский должны совпадать с точностью до статистической погрешности.

Представление о независимости параллельных реакций [17, 18] позволяет определить фарадеевский выход по току по соотношению плотностей парциальных токов параллельных процессов. При этом, однако, возникает вопрос, насколько независимыми являются параллельные реакции.

В лабораторных условиях степень независимости параллельных реакций удобно проверить посредством сопоставления выхода по току, полученного независимыми методами: весовым с при-

менением кулометра [19] и по соотношению парциальных токов с помощью поляризационных измерений в растворе фона. В последнем случае необходимо измерить парциальный ток выделения водорода при потенциале, соответствующем плотности тока осаждения никеля.

При электроэкстракции никеля [2—4] или при никелировании [5, 6, 20] на катоде происходят следующие реакции:



Катодный процесс при электролизе никелевых растворов являлся предметом многочисленных исследований [5, 6, 9—11, 20, 21]. В основе анализа влияния условий электролиза на выход по току никеля, предпринятого в работах [20, 21] в середине прошлого века, лежит модель независимости кинетики разряда никеля и водорода. Согласно данной модели, для определения выхода по току требуются данные по кинетике выделения как водорода, так и никеля.

Расчет суммарного выхода по току ($C_{e\Sigma}$) можно осуществить весовым методом по привесу катода в никелевой ванне и отнесению к массе, рассчитанной по закону Фарадея при количестве электричества, определенном с помощью кулометра, чаще всего медного [6]. Этот метод использован в нашей работе как контрольный:

$$C_{e\Sigma} = m_{\text{ex}}/m_{\text{F}}, \quad (2)$$

где $C_{e\Sigma}$ — выход по току, доли ед.; m_{ex} — экспериментальное значение массы осадка Ni; m_{F} — масса осадка Ni, рассчитанная по закону Фарадея.

Применение поляризационных измерений позволяет рассчитать фарадеевский выход по току по соотношению

$$C_{e\text{F}} = i_{\text{Ni}}/(i_{\text{Ni}} + i_{\text{H}_2}), \quad (3)$$

где i_{Ni} и i_{H_2} — парциальные токи выделения соответственно никеля и водорода.

Измерить парциальный ток выделения водорода можно посредством сбора газа в процессе выделения никеля [9—14] или с помощью поляризационных измерений в растворе, в котором ионы никеля заменены ионами, не участвующими в электродной реакции, например ионами магния.

Первый способ менее точен, поскольку требует измерения объема, а при длительном накоплении газа изменяется площадь поверхности.

Второй способ применим, если выделение водорода в отсутствие разряда никеля происходит точно так же, как при совместном разряде с никелем, т.е. справедлива гипотеза о независимом протекании параллельных реакций. В этом случае по поляризационной кривой выделения водорода при потенциале осаждения никеля определяют плотность тока выделения водорода, а ток выделения никеля вычисляют как разность между общим током и током выделения водорода. Расчет проводят по формуле

$$C_{e\text{F}} = (i_{\Sigma} - i_{\text{H}_2})/i_{\Sigma}, \quad (4)$$

где

$$i_{\text{Ni}} = i_{\Sigma} - i_{\text{H}_2}, \quad (5)$$

а i_{Σ} — суммарная плотность тока. Окончательно для выхода по току никеля получаем

$$C_{e\text{F}} = 1 - (i_{\text{H}_2}/i_{\Sigma}). \quad (6)$$

Таким образом, фарадеевский выход по току никеля можно рассчитать по кинетическим параметрам реакции выделения водорода. Такая возможность нуждается в экспериментальной проверке.

Цель работы заключалась в использовании метода поляризационных измерений для прецизионного определения фарадеевского выхода по току при осаждении никеля из сульфатного электролита.

Методика исследований

В данной работе вопросы определения выхода по току, о которых упоминалось выше, рассматривались на примере электроосаждения никеля из сульфатных растворов при плотности тока 300 А/м². Такой режим электролиза и состав раствора выбраны потому, что они характерны для процессов электроэкстракции никеля.

Исследование процесса электроосаждения никеля проводили в двух электролитах, составы которых приведены в табл. 1. Электролит 1 используют для получения никелевых покрытий [22], а электролит 3 соответствует составу электролита в катодном пространстве ванны экстракции никеля [23].

Для поляризационных исследований процесса выделения водорода применяли раствор 2, который, в отличие от электролита 1, вместо солей никеля содержал эквивалентное количество сульфата магния.

Таблица 1
Состав электролитов

Раствор	Содержание, г/л				pH
	NiSO ₄	NiCl ₂	H ₃ BO ₃	MgSO ₄	
1	151,56	30,01	18,00	—	4,1
2	—	—	18,00	120,38	3,9
3	263,50	—	—	—	3,0

Для приготовления электролитов использовали реактивы марок ХЧ и ОСЧ.

Значения pH электролитов корректировали серной кислотой и измеряли с помощью pH-метра pH-410 (НПО «Аквилон», г. Подольск).

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата «Autolab PGSTAT302N» (фирма-производитель «Ecochemic», Нидерланды) в электрохимической ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом служил электроосажденный никель с площадью поверхности 0,378 см². Потенциал измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения с последующим пересчетом потенциалов на шкалу нормального водородного электрода (НВЭ). Противоелектрод был выполнен из никелевой фольги. При съеме поляризационных кривых потенциал изменяли со скоростью 1 мВ/с, что соответствует квазистационарному режиму. Все измерения проводили при температуре 298 К.

Установка для определения выхода по току представляла собой систему из двух лабораторных ванн и медного кулонометра, все элементы системы соединены последовательно. В ванны помещали два никелевых анода и один катод. Электролиз вели в течение 1 ч.

При определении выхода по току в растворе никелирования (раствор 1) площадь стального катода была равна 15 см². Катод лабораторной ванны и катод медного кулонометра взвешивали до и после электролиза с помощью электронных весов LA-3105 (Sartorius AG, Германия). Погрешность в определении массы учитывалась в виде систематической ошибки для весов II класса, а также при определении окончательных результатов (см. табл. 4).

В качестве катода при определении выхода по току при экстракции никеля (раствор 3) использовали титановую матрицу, которую предварительно анодировали в течение 30 мин в растворе, содержащем 125 г/л серной кислоты, при напряжении на ванне 20 В. Площадь титанового катода

была равна 45 см². Измерение массы титанового катода и катода медного кулонометра осуществляли с помощью электронных весов Adventurer^R (США).

Состав электролита для кулонометра был следующий: CuSO₄·5H₂O — 150 г/л; H₂SO₄ — 50 г/л, этиловый спирт — 50 мл/л. Точность медного кулонометра с учетом всех требований к его эксплуатации [19] составляет 0,1 %.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальная часть и обсуждение результатов состоят из двух взаимосвязанных разделов: анализа кинетики параллельной реакции выделения водорода и сравнения фарадеевских выходов по току никеля, полученных весовым методом, с расчетом на основе парциального тока выделения водорода. В частности, при анализе совместного выделения никеля и водорода нужно было убедиться, что возможное изменение pH приэлектродного слоя не приведет к значительной погрешности в определении выхода по току.

Для определения фарадеевского выхода по току по поляризационным измерениям необходимо знать общую плотность тока (i_{Σ}) и потенциал (E_i), при котором происходит осаждение никеля в соответствующем растворе, а также кинетические параметры выделения водорода, чтобы рассчитать плотность тока водорода (i_{H_2}) при потенциале выделения никеля (уравнение (6)).

На рис. 1 представлена катодная поляризационная кривая совместного выделения никеля и водорода в электролите 1. Потенциал электрода при выделении никеля в этом электролите при $i = 300$ А/м² равен $-0,697$ В (НВЭ).

Для определения выхода по току методом сравнения парциальных токов достаточно определить плотность тока выделения водорода при потенциале осаждения никеля по парциальной кривой и выполнить расчет по уравнению (6). В качестве парциальной кривой выделения водорода в работе использована поляризационная кривая в растворе фона 2 (рис. 2).

При потенциале $-0,697$ В (НВЭ) плотность тока выделения водорода равна $-3,50$ А/м². Таким образом, выход по току, рассчитанный по уравнению (6), будет $C_{eF} = 1 - 3,5 / 300 = 0,988$. С учетом погрешности расчета по кинетическим параметрам, который выполнен ниже, $C_{eF} = 0,990 \pm 0,003$. Выход по току, который был определен с помощью

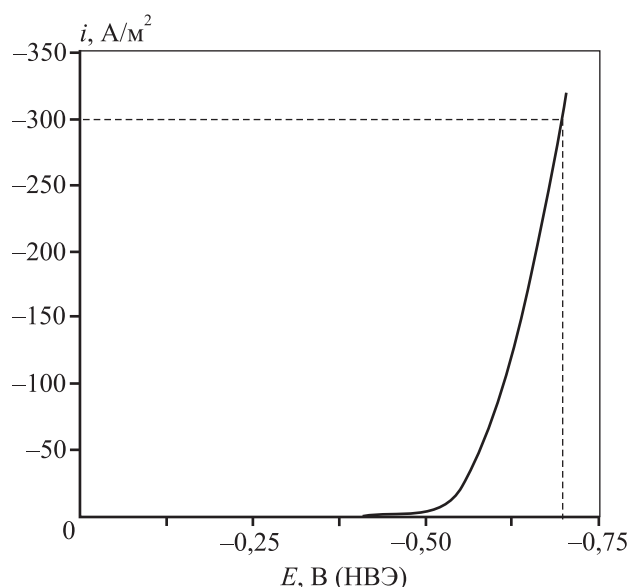


Рис. 1. Поляризационная кривая совместного выделения никеля и водорода из электролита I
Горизонтальная пунктирная линия соответствует плотности тока 300 А/м², а вертикальная — указывает на потенциал, соответствующий этой плотности тока: $E(i = 300) = -0,697$ В (НВЭ)

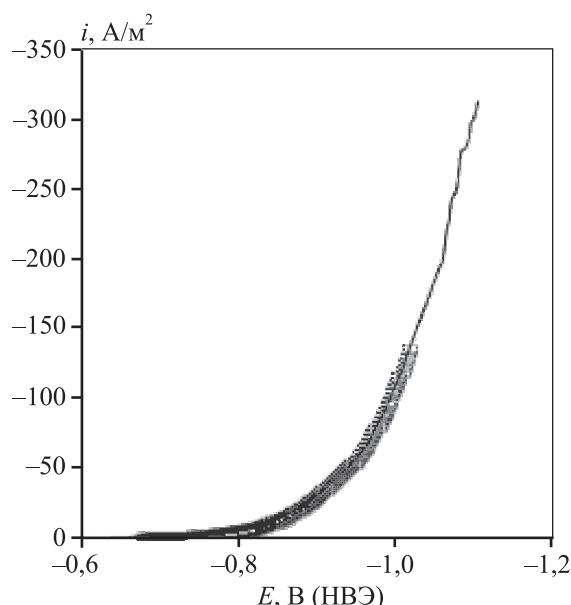


Рис. 2. Поляризационная кривая выделения водорода из раствора 2
Выделен участок, по которому определяли кинетические параметры

медного кулонометра, составил $0,982 \pm 0,005$. В пределах статистической погрешности результаты совпадают. Это означает, что зависимость скорости выделения водорода от потенциала, полученная в растворе 2 с индифферентным электролитом, совпадает с кинетикой выделения водорода в элект-

ролите I, содержащем ионы никеля. В силу этого скорость выделения водорода не должна зависеть от концентрации сульфата никеля. Этот результат позволяет предположить, что закономерности выделения водорода при электролизе никеля можно распространить на электролиты с другим содержанием ионов никеля и другим pH. Проверка этого предположения возможна посредством использования парциального тока выделения водорода, рассчитанного по кинетическим параметрам.

Для расчета кинетических параметров выделения водорода в электролитах для экстракции никеля (3) и никелирования (I) использовали поляризационную зависимость, полученную в растворе 2 (см. рис. 2).

Зависимость плотности тока восстановления водорода может быть описана уравнением замедленного разряда [24, 25]:

$$i_{H_2} = i_{o,H} \exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} (E - E_p^{H_2}) \right], \quad (7)$$

где $i_{o,H}$ — плотность тока обмена водорода, α — коэффициент переноса, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, $E_p^{H_2}$ — равновесный потенциал водорода, F — постоянная Фарадея.

После несложных преобразований можно получить выражение, аналогичное уравнению Тафеля [25], но для зависимости потенциала от плотности тока:

$$E = E_p^{H_2} + 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \lg i_{o,H} - 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \lg i_{H_2} = a' + b \lg i_{H_2}. \quad (8)$$

В уравнении (8) приняты следующие обозначения:

$$a' = E_p^{H_2} + 2,3 \frac{RT}{\alpha F} \lg i_{o,H}, \quad (9)$$

$$b = -2,3 \frac{RT}{\alpha F}.$$

При высоких плотностях тока образующиеся пузырьки водорода изменяют активную площадь поверхности электрода, а при низких — возможно влияние восстановления кислорода, поэтому для представления результатов в полулогарифмических координатах выбрана область средних плотностей тока (см. рис. 2). Поляризационная кривая выделения водорода в полулогарифмических координатах (рис. 3) представляет собой прямую линию, что позволило определить коэффициенты a'

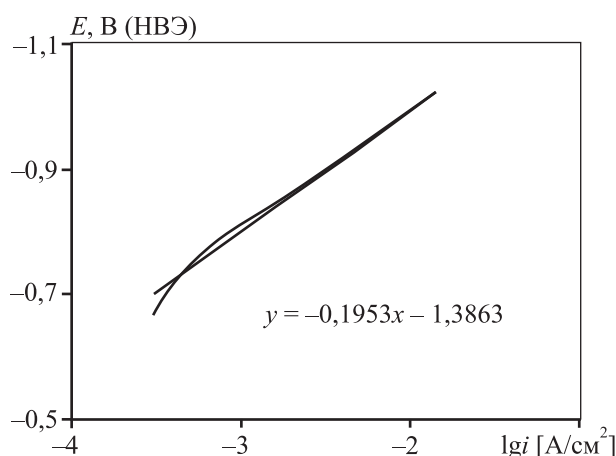


Рис. 3. Поляризационная зависимость выделения водорода в растворе 2 в полулогарифмических координатах

и b в уравнении (8). Расчет тока обмена водорода и коэффициента переноса проводили по уравнению (9). Коэффициент переноса оказался равен $\alpha = 0,30$.

Результаты расчета кинетических параметров выделения водорода в растворе 2 приведены в табл. 2.

Зная кинетические параметры выделения водорода, можно рассчитать плотность тока водорода при любом потенциале по уравнению

$$i_{H_2} = 10^{(E - a')/b} \text{ [A/cm}^2\text{]}. \quad (10)$$

Выражение (10) применимо для расчета тока водорода и выхода по току никеля в растворах 1 и 3, так как коэффициент a' зависит от равновесного потенциала и тока обмена водорода, на значения которых оказывает влияние только концентрация катионов водорода:

$$E_p^{H_2} = -2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}, \quad (11)$$

$$i_{o,H} = z F k_s^{изм} C_{H^+}^\alpha C_{ст}^{1-\alpha}. \quad (12)$$

В табл. 2 приведены значения кинетических параметров выделения водорода, а в табл. 3 — рав-

Таблица 2

Кинетические параметры выделения водорода в растворах с разным значением pH

Раствор	pH	a'	b	$i_{o,H} \cdot 10^4, \text{ A/cm}^2$
1	4,1	-1,333	-0,195	0,0120
2	3,9	-1,386	-0,195	0,0120
3	3,0	-1,118	-0,195	0,1514

новесных потенциалов водородного электрода для исследованных растворов.

Достоинством рассматриваемого метода расчета фарадеевского выхода по току является то, что для различных условий осаждения никеля необходимы только катодные поляризационные кривые, снятые в никелевой ванне. В принципе, достаточно измерить потенциал катода при заданной плотности тока.

На рис. 4 представлена катодная поляризационная кривая, полученная в растворе экстракции никеля (раствор 3). При плотности тока 300 A/m^2 потенциал катода равен $E_i = -0,535 \text{ В (НВЭ)}$.

Плотность тока выделения водорода для данного потенциала, рассчитанная по уравнению (10), равна

$$\begin{aligned} i_{H_2}(E(i=300)) &= 10^{\left(\frac{E(i=300) - a'}{b}\right)} \cdot 10^4 = \\ &= 10^{\left(\frac{-0,535 - (-1,118)}{-0,195}\right)} \cdot 10^4 = 10,31 \text{ A/m}^2. \end{aligned}$$

Выход по току никеля определяли по уравнению (6).

Рассчитанные на основе поляризационных измерений значения выхода по току в исследованных растворах (Se_F) и значения выхода по току, измеренные экспериментально с помощью кулонометра (Se_Σ), представлены в табл. 4.

Как следует из данных табл. 4, для раствора 1 суммарный и фарадеевский выходы по току в пределах статистической погрешности с 95 %-ным уровнем доверительной вероятности совпадают. В растворе 3 различие между выходами значимо. Обращает на себя внимание также тот факт, что большую величину имеет фарадеевский выход по току. Пользуясь уравнением (1) для раствора 3, можно вычислить аппаратный выход по току: $Se_{ap} = 0,941 / 0,966 = 0,974$. Это означает, что в серии лабораторных экспериментов имелись систематические нарушения, возможно, связанные с методикой определения массы катода кулонометра или электрода с осадком никеля. В реальном

Таблица 3

Значения равновесных потенциалов водородного электрода в растворах с разным значением pH

Раствор	pH	$E_p^{H_2}, \text{ В (НВЭ)}$
1	4,1	-0,242
2	3,9	-0,230
3	3,0	-0,213

Таблица 4

Результаты расчета выхода по току никеля при плотности тока 300 А/м²

Раствор	pH	a'	i_{H_2} , А/м ²	E_i , В (НВЭ)	C_{eF}	$C_{e\Sigma}$
1	4,1	–1,333	5,45	–0,696	$0,990 \pm 0,003$	$0,982 \pm 0,005$
3	3,0	–1,118	10,31	–0,535	$0,966 \pm 0,003$	$0,941 \pm 0,005$

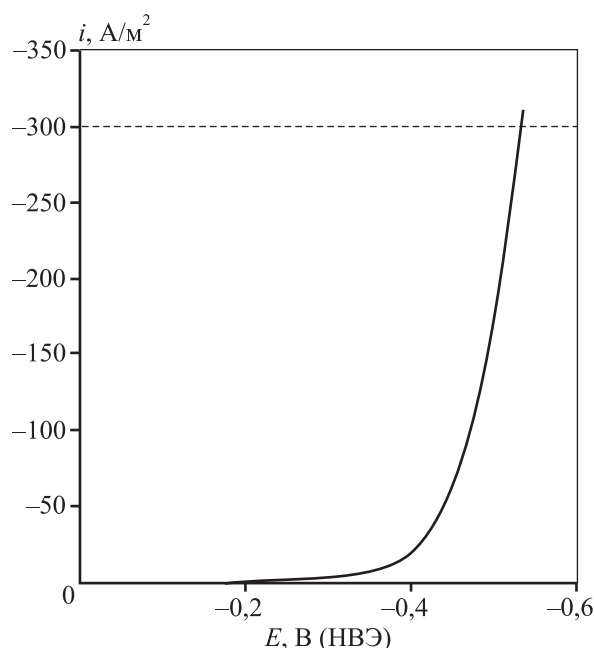


Рис. 4. Поляризационная кривая совместного выделения никеля и водорода из электролита 3. Горизонтальная штриховая линия соответствует плотности тока 300 А/м²

производстве такой результат мог бы послужить причиной для анализа производственного процесса.

Заключение

Экспериментально показана возможность определения фарадеевского выхода по току при осаждении металла, основанная на результатах поляризационных измерений: по величине кинетических параметров выделения водорода и потенциала катода, на котором осаждается металл, при заданной плотности тока.

Разделение общего показателя «суммарный выход по току» на фарадеевский и аппаратный совместно с использованием парциальных поляризационных кривых позволяет получить дополнительную информацию о степени совершенства технологического процесса. Поскольку процесс элект-

тролиза обычно требует больших затрат электроэнергии, раздельное определение суммарного и фарадеевского выходов по току может указать пути устранения потерь электроэнергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006), а также Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № 4.9514.2017/8.9.

Литература/References

1. Plekhanov K., Demin I., Ashikhin V., Koryakin V., Zaikov Yu., Rudoy V., Ostanin N. JSC «Uralektromed» electrolytic copper quality control. In: *Conf. publ. «Copper 2003—Cobre 2003»* (30 Nov.—03 Dec. 2003). Santiago, Chile: Petroleum, 2003. Vol. 5. P. 399—406.
2. Holm M., O'Keefe T.J. Electrolyte parameter effects in the electrowinning of nickel from sulfate electrolytes. *Miner. Eng.* 2000. Vol. 13. No. 2. P. 193—204. DOI: 10.1016/S0892-6875(99)00165-X.
3. Mohanty U.S., Tripathy B.C., Singh P., Das S.C., Misra V.N. Electrodeposition of nickel in the presence of Al^{3+} from sulfate baths. *J. Appl. Electrochem.* 2005. Vol. 35. P. 545—549. DOI: 10.1007/s10800-005-1518-x.
4. Crundwell F., Moats M., Ramachandran V. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals. Oxford: Elsevier Ltd., 2011. DOI: 10.1016/C2009-0-63541-8.
5. Цупак Т.Е., Спицина А.А. Электроосаждение сплава никель—фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего дикарбоновую кислоту. *Гальванотехника и обраб. поверхности*. 2012. Т. 20. No. 3. С. 42—46.
Tsupak T.E., Spitsina A.A. Electrodeposition of nickel-phosphorous alloy from sulfate-chloride bath containing dicarboxylic acid. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2012. Vol. 20. No. 3. P. 42—46 (In Russ.).
6. Боярщицева А.А., Цупак Т.Е. Катодный процесс при электроосаждении сплава никель—фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами. *Гальванотехника и обраб. поверхности*. 2017. Т. 25. No. 2. С. 36—40.

- Boyarintseva A.A., Tsupak T.E. Cathode process in the electrodeposition of Ni—P alloy from sulfate-glycinate-chloride bath with various phosphorous-containing components. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2017. Vol. 25. No. 2. P. 36—40 (In Russ.).
7. Sharifi B., Mojtabedi M.V., Goodarzi M., Vahdati Khaki J. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. P. 72—79. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.07.003.
 8. Skital P.M., Sanecki P.T., Salentik D., Kalembkiewicz J. Electrodeposition of nickel from alkaline $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer solutions. *Trans. Nonferr. Met. Soc.* 2019. Vol. 29. P. 222—232. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64931-3.
 9. Jović V.D., Jović B.M., Pavlović M.G. Electrodeposition of Ni, Co and Ni—Co alloy powders. *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. No. 25. P. 5468—5477. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.02.022.
 10. Jović V.D., Jović B.M., Maksimović V., Pavlović M.G. Electrodeposition and morphology of Ni, Co and Ni—Co alloy powders: Part II. Ammonium chloride supporting electrolyte. *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. No. 12. P. 4254—4263. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.12.003.
 11. Lačnjevac U., Jović B.M., Jović V.D. Morphology and composition of the Fe—Ni powders electrodeposited from citrate containing electrolytes. *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 55. No. 2. P. 535—543. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.09.012.
 12. Nikolić N.D., Pavlović Lj.J., Pavlović M.G., Popov K.I. Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen. *Powder Technol.* 2008. Vol. 185. No. 3. P. 195—201. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.10.014.
 13. Nikolić N.D., Pavlović Lj.J., Pavlović M.G., Popov K.I. Formation of dish-like holes and a channel structure in electrodeposition of copper under hydrogen co-deposition. *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. No. 28. P. 8096—8104. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.008.
 14. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions. *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 750. P. 9—18. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.04.031.
 15. Obradović M.D., Bošnjakov G.Z., Maksimović M.D., Despić A.R. Pulse and direct current plating of Ni—W alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 4201—4207. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.12.013.
 16. McGinnity J., Nicol M., Zainol Z., Ang A. Development of a rapid measurement of current efficiency in the electrowinning of zinc. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 169. P. 173—182. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.01.009.
 17. Gamburg Yu.D., Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition. N.Y.: Springer-Verlag, 2011. DOI: 10.1007/978-1-4419-9669-5.
 18. Sumi V.S., Ameen Sha A., Arunima S.R., Shibli S.M.A. Development of a novel method of NiCoP alloy coating for electrocatalytic hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 303. P. 67—77. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.02.063.
 19. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М.: Metallurgiya, 1979.
Levin A.I., Pomosov A.V. Laboratory practicum on theoretical electrochemistry. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
 20. Грань Т.В., Хейфец В.Л. Гидрометаллургия хлоридов. Киев: Наук. думка, 1964.
Gran' T.V., Kheifets V.L. Hydrometallurgy of chlorides. Kiev: Naukova dumka, 1964 (In Russ.).
 21. Хейфец В.Л. Электролиз никеля. М.: Metallurgiya, 1975.
Kheifets V.L. Electrolysis of nickel. Moscow: Metallurgiya, 1975 (In Russ.).
 22. Di Bari G.A. Modern electroplating. 5-th ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley&Sons, Inc., 2010.
 23. Волков Л.В. Электролиз никеля как финишный предел технологических схем переработки никелевого сырья. *Цвет. металлы*. 2003. No. 7. С. 84—91.
Volkov L.V. Nickel electrolysis as the final redistribution of technological schemes of processing of nickel raw materials. *Tsvetnye metally*. 2003. No. 7. P. 84—91 (In Russ.).
 24. Britz D. Digital simulation in electrochemistry. Berlin Heidelberg: Springer, 2005. DOI: 10.1007/b97996.
 25. Plieth W. Electrochemistry for materials science. Amsterdam: Elsevier, 2008.