

*Б. С. АБЖАЛОВ¹, Ә. Б. БАЕШОВ², С. А. ЖҰМАДІЛЛАЕВА¹,
М. О. АЛТЫНБЕКОВА¹, Р. С. АБЖАЛОВ¹, У. А. АБДУВАЛИЕВА²*

(¹Қ. А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,
²«Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

КАЛИЙ НИТРАТЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ВИСМУТТЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІН ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ ҚИСЫҚТАР ТҮСІРУ АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Калий нитраты ерітіндісінде потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарды түсіру арқылы висмуттың электрохимиялық қасиеті зерттелді. Висмуттың электрототығу процесіне электролит концентрациясының, температураның және потенциал берілу жылдамдығының әсері зерттелді.

Тірек сөздер: висмут, потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар, электрохимия.

Ключевые слова: висмут, потенциодинамические поляризационные кривые, электрохимия.

Keywords: bismuth, potentiodynamic polarization curves, electrochemistry.

Поляризациялық қисықтар түсіру және олардың ерітінді құрамы мен температурага және басқа параметрлерге тәуелділігін зерттеу, электрод бетінде жүретін үдерістердің табигаты туралы толық мәлімет алуда мүмкіндік береді [1]. Осыған орай, висмут электролиттердегі табигатын зерттеуде үшін потенциодинамикалық режимде циклді және анодты поляризациялық қисықтар түсірілді.

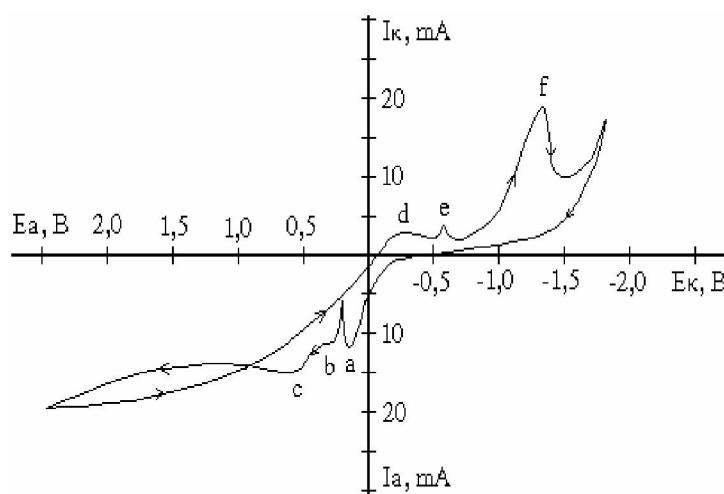
Висмуттың электрохимиялық қасиеті және тотығу реакцияларының жүру механизмдері СВА-1БМ потенциостатында, потенциодинамикалық режимде поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Негізгі поляризациялық қисықтар 10 мВ/с потенциал өзгеру жылдамдығымен түсірілді, ал қисықтарды жазу – Н307/1 маркалы планшетті қос координатты өздігінен жазатын потенциометрде іске асырылды. Зерттеу жұмыстарын тұрақты температурада жүргізу үшін ИТЖ-0-03 маркалы термостатпен жабдықталған арнайы ЯСЭ-2 маркалы электрохимиялық ұяшығы қолданылды. Салыстырмалы электрод қызметін күмісхlorлы ($E = +0,203$ В), көмекші электрод қызметін платина электроды атқарды және потенциалдардың мәндері күмісхlorлы электродына салыстырып келтірліді.

Калий нитраты ерітіндісінде висмут электродында жүретін үдерістердің ерекшелігін анықтау үшін потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар циклді режимде түсірілді. Висмут электродының 2 М KNO_3 ерітіндісіндегі циклді вольтамперограммасы алдыңғы қышқыл ерітінділерінде түсірілген қисықтардан айтартылған өзгешелігі бар [2-4]. Аталған жағдайда висмуттың электрохимиялық қасиетіне ерітіндінің бейтараптығы құшті әсер етеді. Поляризацияланбаған висмут электродының потенциалы $E = \text{«минус»} 0,318$ В. Бұл алдыңғы қышқыл ерітінділерінен потенциалдың үлкен мәнге теріс аумаққа ығысқанын білдіреді. Катодтық поляризациядан кейін стационарлы потенциал оң аумаққа ығысады. Висмут электродының бұл қасиеті бейтарап ортада жылдам пассивтелуіне байланысты. Катодтық потенциалдар аумағындағы тотықсыздану толқындарының және сутегінің бөлінуінің аса кернеулігі де үлкен мәнге теріс потенциалдар аумағына ығысады, «минус» 1,6 В потенциалдан бастап сутегі газы бөліне бастайды.

Висмуттың стандартты электродтың потенциалын ескере отырып, анод-катод циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығындағы металдың тотығу-тотықсыздану үдерістері келесі реакциялар бойынша жүретіндігі белгілі [5-7]:



Потенциалдың анод-катод циклдік полярограммасының анод бағытында үш толқын байқалады. Стандартты потенциалдар мәндеріне сәйкес тұжырым жасайтын болсақ, біріншісі (1-сурет, а – максимумы) 1-реакция бойынша үш валентті висмут ионының түзілуін сипаттайтын және қосылыс висмут (III) оксинитраты түрінде тұнбаға түссе бастайды. Бірінші ток максимумының ток шамасының тәжелуінен кейін 2-реакция бойынша висмут (II) тотығы түзіліп, электрод бетінің қарайғандығы байқалады (б – толқыны). Келесі үшінші толқын BiO , қосылысының түзілуімен байланысты (с – максимумы).



$KNO_3 = 2,0 \text{ M}; V = 10 \text{ mV/c}$

1-сурет – Висмут электродының калий нитраты ерітіндісіндегі циклді анод-катод потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары

Анодтық потенциалдың жоғарғы мәндерінде тізбектен ток электрод-тотық-электролит арқылы өткен кезде оттегінің бөлінуінің аса кернеулігінің шамасы жоғары болғандықтан, оттегі газы бөлінбейді.

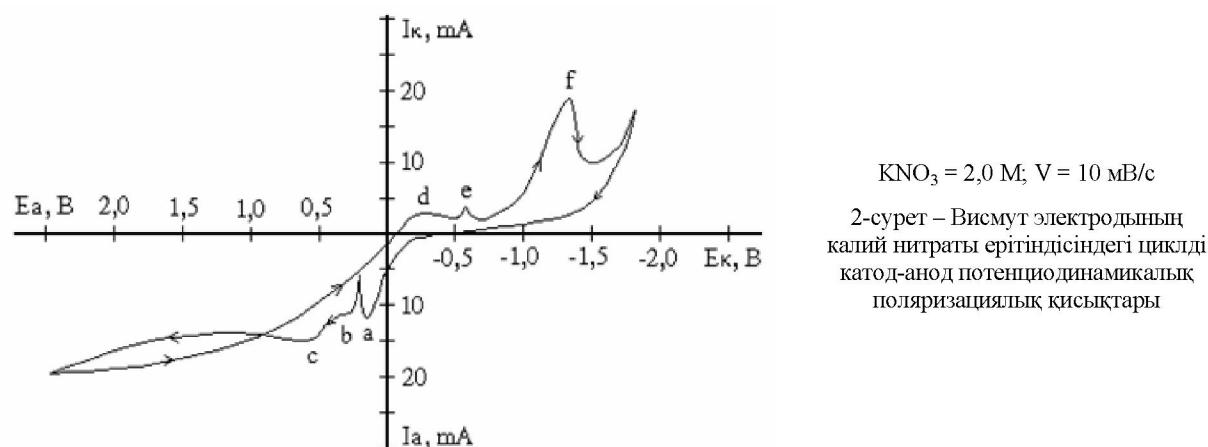
Потенциалды анодтан катодтық потенциалдар аумағына бағыттап ығыстырғанда да үш толқын байқалады. Стандартты электрод потенциалдарының мәндерін негізге алсак, бірінші толқын (1-сурет, d – максимумы) висмут (III) тотығының тотықсыздануына сәйкес келеді. Катод бағытындағы екінші толқын висмут (II) тотығының тотықсыздануын (1-сурет, e – максимумы) өрнектейді. Ал одан кейінгі толқын тәмемдегі реакция бойынша аммиак газының бөлінуіне сәйкес келеді (1-сурет, f – максимумы) деп жорамалдауға болады:



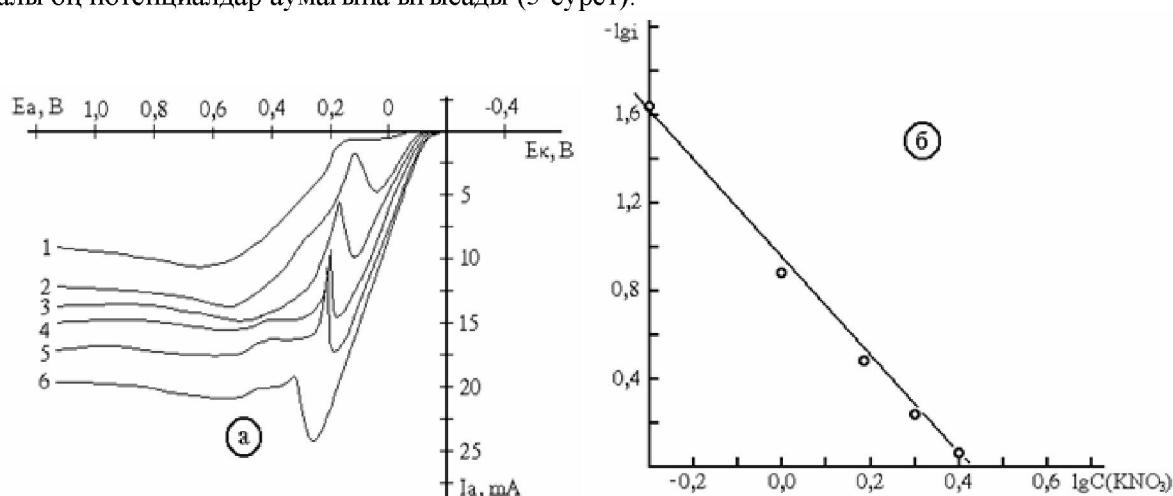
Потенциалдың минус 1,7 В-тан теріс потенциалдар аумағына ығысуы кезінде сутегі газы бөлінсө бастайды:



Циклді катод-анод поляризациялық қысығын түсіргендегі (2-сурет) анод-катод цикліндегі негізгі тотығу-тотықсыздану үдерістері қайталанады.



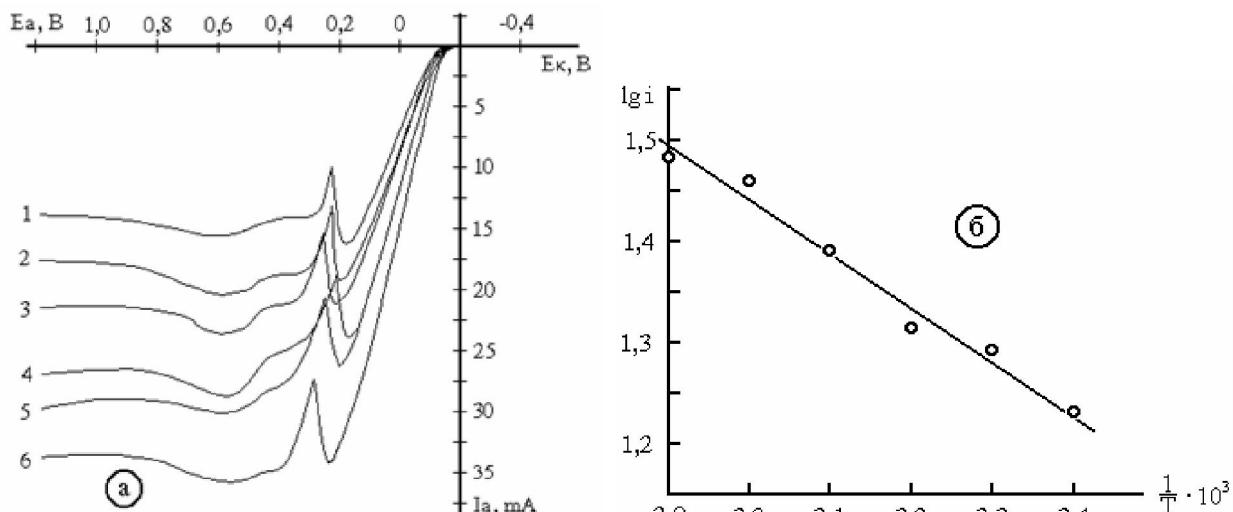
Калий нитратының концентрациясын арттыру, заңды түрде тотығу тогының биіктігін жоғарылатады, сонымен қатар электролит концентрациясының жоғарылауы ток максимумдарының потенциалы оң потенциалдар аумағына ығысады (3-сурет).



3-сурет – Калий нитратының әртүрлі концентрацияларында түсірілген
висмут электродының анодтық поляризациялық қысықтары (а) және
KNO₃ ертіндісі концентрациясы мен шектелген ток биіктігі логарифмдерінің тауелділігі (б)

Тәжірибе нәтижелері негізінде $\lg C(KNO_3) - \lg i$ координатасында түсірілген тәуелділік – тұзу сыйықты (3-сурет, б). Осы тәуелділік бойынша есептелген реакция реті 0,76-ға тең.

Ерітінді температурасының жоғарылауымен висмуттың тотығу тогының биіктігі заңды түрде артады (4-сурет, а).

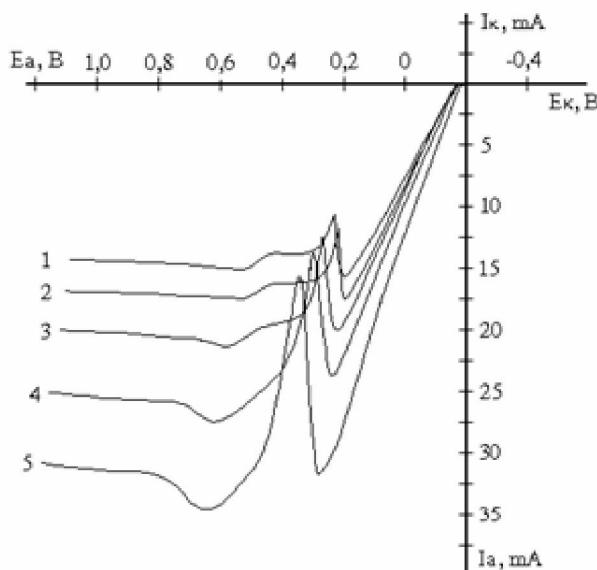


$t, (\text{°C})$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70; $C(KNO_3) = 2,0 \text{ M}$

4-сурет – Температураның әртүрлі мәндерінде түсірілген висмут электродындағы анодтық поляризациялық қисықтары (а) және ерітінді температурасы мен тотығу ток биіктігі логарифмдерінің тәуелділігі (б)

Температура-кинетикалық әдіспен анықталған активтendіру энергиясының мәні $\Delta E_1 = 0,1 \text{ В}$ үшін 9,38 кДж/моль, $\Delta E_2 = 0,14 \text{ үшін В} 9,46 \text{ кДж/моль, } \Delta E_3 = 0,18 \text{ үшін В} 9,88 \text{ кДж/моль, ал орташа мәні } 9,54 \text{ кДж/моль шаманы құрады. Бұл жүріп жатқан электрохимиялық реакцияның диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетті.}$

Висмуттың анодтық тотығу қисықтарын 5-100 мВ/с интервал аралығында түсіргендеге, потенциалдың берілу жылдамдығының жоғарылауымен ток максимумының биіктігі өссетіндігі және тотығу потенциалының оң потенциалдар аумағына ығысатынын көрсетті (5-сурет).



$v, (\text{mV/c})$: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100; $C(KNO_3) = 2,0 \text{ M}$

5-сурет – Әртүрлі потенциал берілу жылдамдықтарында түсірілген висмут электродындағы анодтық потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар

Мұндай потенциалдың берілу жылдамдығы мен шектік ток мөлшері арасындағы байланыстың пропорционалды түрде өсуі, тотығу реакциялары жылдамдығының артатынын және үдерістің диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Сонымен, вольтамперлік зерттеулер нәтижесінде электродтың үдерістерге потенциал берілу жылдамдығы, электролит концентрациясы мен температурасының әсерлері зерттелді. Электрод потенциалдарына байланысты висмуттың әртүрлі қосылыстар түзетіндігін көрсетті.

ӘДЕБІЕТ

- 1 Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Химия, 1975. – 586 с.
- 2 Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплава на основе свинца. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1978.
- 3 Абжолов Б.С., Баешов А.Б., Мамырбекова А.К. Поведение висмута в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. – 2004. – № 1. – С. 91-94.
- 4 Баешов А.Б., Абжолов Б.С., Мамырбекова А.К., Баешова А.К. Азот қышқылы ерітіндісінде висмут электродын өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті // КР ҮФА Ҳабаршысы. – 2005. – № 4. – 57-60 б.
- 5 Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – Т. 3. – С. 742-743.
- 6 Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
- 7 Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – М.: Изд-во ИЛ, 1954. – 400 с.

REFERENCES

- 1 Antropov L.I. M.: *Himija*, 1975, 586 (in Russ).
- 2 Dunaev Ju.D. *Alma-ata: Nauka KazSSR*, 1978 (in Russ).
- 3 Abzhalov B.S., Baeshov A.B., Mamyrbekova A.K. *Vestnik Kaz NU im. al'-Farabi*, 2004, № 1, 91-94 (in Russ).
- 4 Baeshov A.B., Abzhalov B.S., Mamyrbekova A.K., Baeshova A.K. *Izvestija NAN RK*, 2005, № 4, 57-60 (in Kaz).
- 5 Nikol'skiy B.P. M.: *Himija*, 1964, T. 3, 742-743 (in Russ).
- 6 A.M. Suhotina. L.: *Himija*, 1981, 488 (in Russ).
- 7 Latimer V. M.: *Izd-vo IL*, 1954, 400 (in Russ).

Резюме

Б. С. Абжолов¹, А. Б. Баешов², С. А. Жұмадуллаева¹,
М. О. Алтынбекова¹, Р. С. Абжолов¹, У. А. Абдувалиева²

(¹Международный казахско-турецкий университет им. Х. А. Ясави, Туркестан, Казахстан,

²АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВИСМУТА СНЯТИЕМ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ В РАСТВОРЕ НИТРАТА КАЛИЯ

Исследовано электрохимическое поведение висмута в растворе нитрата калия снятием потенциодинамических поляризационных кривых. Изучено влияние концентрации электролита, температуры, скорости развертки потенциала на процесс электроокисления висмута.

Ключевые слова: висмут, потенциодинамические поляризационные кривые, электрохимия.

Summary

B. S. Abghalov¹, A. B. Bayeshov², S. A. Ghumadullayeva¹,
M. O. Altynbekova¹, R. S. Abghalov¹, U. A. Abdulyalyeva²

(¹International kazakh-turkish university by H. A. Yasavi, Turkestan, Kazakhstan,

²JSC «D. V. Sokolsky institute of organic catalysis and electrochemistry», Almaty, Kazakhstan)

RESEARCH OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF BISMUTH OF POTENTIODYNAMIC POLARIZATION CURVES IN SOLUTION OF POTASSIUM NITRATE

There was researched the electrochemical behaviour of bismuth of potentiodynamic polarization curves in solution of potassium nitrate. To study the effect of the main parameters electrolyte concentration solution temperature on electrode processes.

Keywords: bismuth, potentiodynamic polarization curves, electrochemistry.

Поступила 01.04.2014г.