

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 1991-3494

Volume 6, Number 358 (2015), 46 – 52

UDC 541.13

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF COPPER  
IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POTASSIUM BROMIDE

A.K. Bayeshova<sup>1</sup>, A.B. Bayeshov<sup>2</sup>, A.A. Adaybekova<sup>2</sup>

azhar\_b@bk.ru , bayeshov@mail.ru, 777altin@mail.ru

<sup>1</sup>Kazakh national university named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>«Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry named after D.V. Sokolsky», Almaty, Kazakhstan

**Key words:**copper, potassium bromide, electrode, polarization, electrolyser, electrolyte, potentiodynamic polarization curves

**Abstract.** For the first time there were established the regularities of copper dissolution in an aqueous solution of potassium bromide. The electrochemical behavior of copper in the solution of potassium bromide was studied by removal of cyclic and anodic potentiodynamic polarization curves. The effect of the potential sweep rate and temperature of the electrolyte were investigated in the process of oxidation of copper.

It was found that by the increasing of anodic potential sweep rate within the 25-200 mV/s on polarograms were increased value of the maximum current of the oxidation of copper and a shift of the maximum value of the potential in the anode region. It is shown that with increasing temperature of the electrolyte from 25 to 65°C on polarization curves as well increase in the anodic current maximum oxidation of copper was observed. From the temperature dependence of solution and the logarithm of the current there was calculated the effective activation energy of the anodic reaction and it is equal to 2.86 kJ / mol, and it allows to assume that the anodic oxidation of the copper in the solution of potassium bromide takes place in the diffusion regime.

It is found that the electrode reactions which take place at the copper electrode in a solution of potassium bromide proceed by a complex mechanism and shows that the anodic polarization copper is oxidized with a formation of monovalent and divalent copper ions. For the first time it was suggested that the surface of the copper electrode is formed by copper (I) bromide.

ӘОЖ 541.13

МЫСТЫҢ СУЛЫ КАЛИЙ БРОМИДІ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ  
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИ

А.К. Баешова<sup>1</sup>, А.Б. Баевшов<sup>2</sup>, А.А. Адайбекова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Өл-Фараби атындағы Қазақ-Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>«Д.В. Сокольский атындағы жанаармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

**Түйін сөздер:** мыс, калий бромиді, электрод, поляризация, электролизер, электролит, потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар.

**Аннотация.** Алғаш рет мыстың сулы калий бромиді ерітіндісінде электрохимиялық еру заңдылықтары циклдық және анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Мыс электролиттың температурасының өсерлері қарастырылды.

Потенциал беру жылдамдығының 25 – 200 мВ/с аралығында жоғарылауы кезінде анодтық ток максимумдарының биіктігі өсестіні және олардың потенциалдарының мәнінің анодтық бағытқа ығысатындығы анықталды.

Электролит температурасы 25-65°C интервалында өзгергенде, вольтамперлік қисықтағы анодтық ток максимумының биіктігі жоғарылайды. Температура және ток логарифмі тәуелділіктері қисығы негізінде

есептеген эффективті активтендіру энергиясының мәні 2,86 қДж/моль, ол мыстың көрсетілген ерітіндідегі анодты тотығуы диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Зерттеу нәтижесінде электродта жүретін реакциялардың өте күрделі механизммен іске асатындығы және анодты поляризация кезінде мыс электроды бір және екі валентті иондарын түзе тотығатындығы көрсетілді. Мыс электроды бетінде мыс (I) бромидінің түзілетіндігі туралы алғаш рет жорамал айтылған.

Бұрынғы жүргізілген зерттеулерде мыстың электрохимиялық қасиеттері сульфатты, хлоридті, иодидті және қышқылды орталарда қарастырылған [1-6], ал калий бромиді ерітінділерінде жүргізілген жұмыстарды кездестірмедік. Жұмысымыздың мақсаты мыстың электрохимиялық қасиетін калий бромидінің сулы ерітінділерінде потенциодинамикалық поляризациялық кисыктар түсіру арқылы зерттеу болып табылады.

Потенциодинамикалық поляризациялық кисыктар түсіру үшін «Autolab» потенциостаты қолданылды. Вольтамперометрлік зерттеулер үш электродты термостатталған электролизерде жүргізілді. Салыстырмалы электрод ретінде ( $E = +203$  мВ) күміс-хлор электроды және көмекші электрод ретінде платина сымы қолданылды. Жұмысшы электрод ретінде тефлонмен қапталған диаметрі 1,5 мм болатын мыс (99,9%) сымның шеті пайдаланылды.

Әрбір тәжірибе алдында жұмысшы электродтың ұнтақтылығы 2000 болатын түрлі (наждак) материалында тегістеп, майсыздандырып, сумен шайып, соңынан фильтр қағазымен мұқият тазалады. Электролит ретінде  $\text{KBr}$  сулы ерітіндісі қолданылды.

Мыс электродының калий бромиді ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері, негізінен, концентрациясы 1М калий бромиді ерітіндісінде циклды анодтық-катодтық, катодтық-анодтық және анодтық потенциодинамикалық поляризациялық кисыктар түсіру арқылы зерттелді.

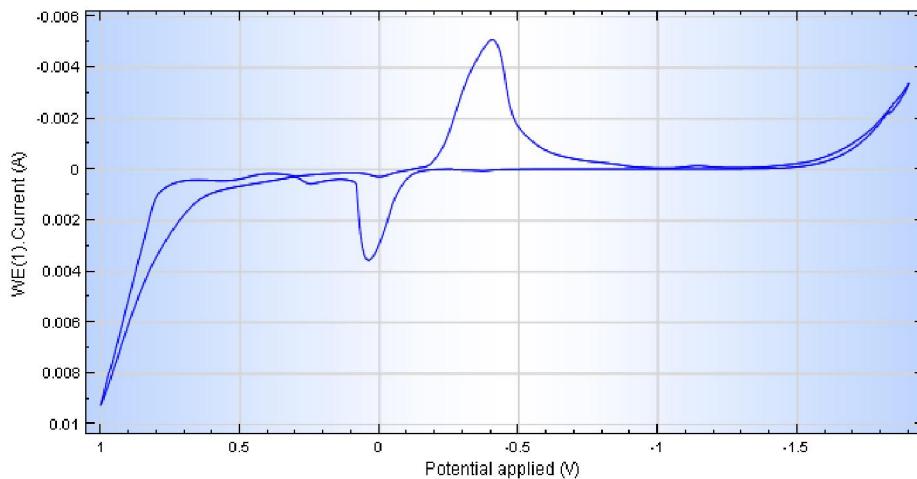
Циклдыанодтық-катодтық вольтамперлік қысығының анод бағытында «плюс» 0,03 В және «плюс» 0,28 В потенциалдарында екі ток максимумдары байқалады (1-сурет). Бұл құбылыс мыстың бір және екі валентті иондарының сатылы түзілуімен байланысты деп тұжырымдауға болады:



Мыс бромиді ( $\text{CuBr}$ ) қосылысының ерігіштік көбейтіндісі өте төмен [7] ( $E_{\text{K}_{\text{CuBr}}} = 5,9 \cdot 10^{-9}$ ), сол себепті түзілген мыс (I) иондары бромид иондарымен эрекеттесіп мыс (I) бромидінің қосылысы түзіліп, электрод бетіндегі плёнканың пайда болғанын байқауға болады:

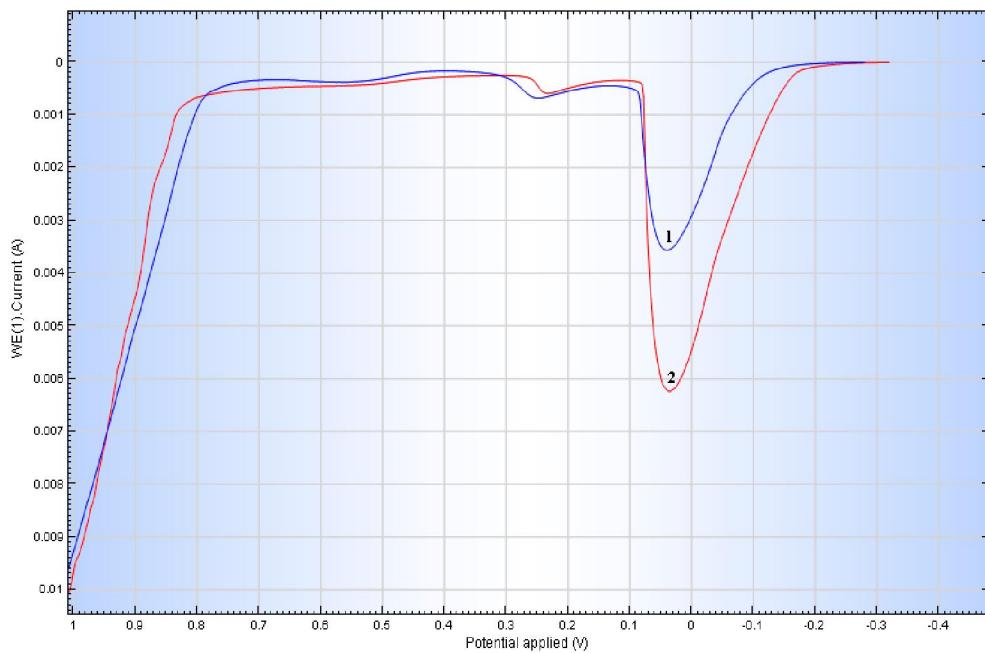


Бұл қосылыс біздің жорамалдауымыз бойынша – мыс (I) бромиді.



$$V=100 \text{ mV/c}, t=250 \text{ C}, C=1 \text{ MKBr}$$

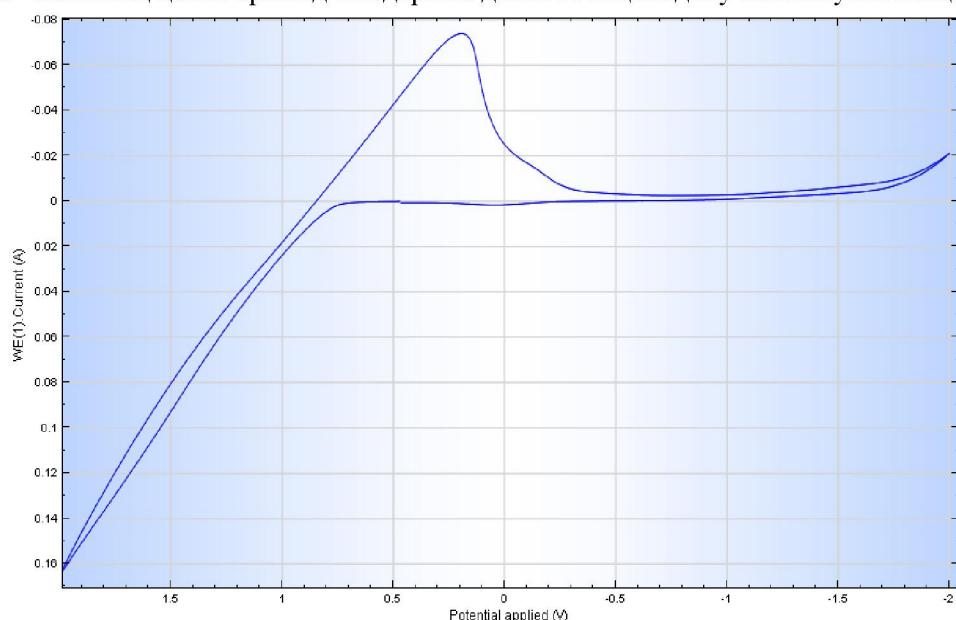
1-сурет- Мыс электродының калий бромиді ерітіндісіндегі циклдыанодтық-катодтық потенциодинамикалық поляризациялық кисығы



V=100mB/c, t=25<sup>0</sup>C; 1) C= 1MKBr; 2) C= 2MKBr;  
2-сурет- Мыс электродының калий бромиді ерітіндісінде анондтық потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары

«Плюс» 0,76В-табромид иондарының тотығу тогыполяграммада тіркеледі (1,2 – сурет):  
 $\text{Br}^- + 2\text{OH} \rightarrow \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- E^0 = 0,76\text{V}$  (5)

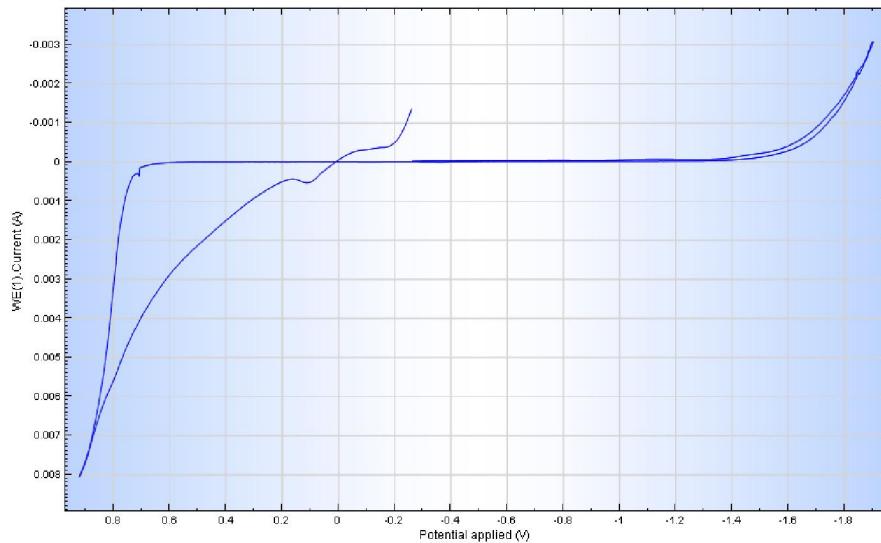
Бұл потенциалдар аумағында су молекуласы да оттек газын түзе тотыға алады. Бромид-иондарының анонд реакциясына қатысуын немесе қатыспаудың дәлелдеу мақсатында графит электродында поляризациялық қисықтар түсірілді. Графит электродында калий бромиді ерітіндісінде циклдыанодтық-катодтық потенциодинамикалық поляризациялық қисығында «плюс» 0,76В потенциалдар аумағында 5-реакция бойынша бромид иондарының тотығу тоғын көргө болады (3-сурет). Ал потенциалды теріс потенциалдар аумағына қарай ығыстырығанда, «плюс» 0,23В-та BrO<sup>-</sup> ионының қайта бромид-иондарына дейін тотықсыздандыру максимумы байқалды.



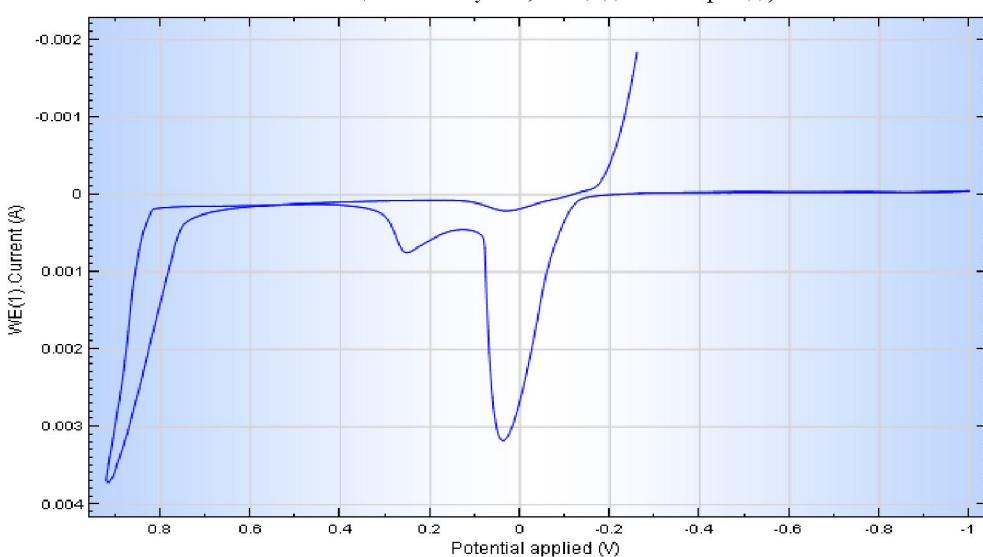
V=100mB/c, t=25<sup>0</sup>C; C= 2MKBr;  
3-сурет- Калий бромиді ерітіндісінде графит электродының циклдыанодтық-катодтық потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

Калий бромиді ерітіндісінде мыс электродының циклды катодтық-анодтық вольтамперлік қисығын түсіру кезінде катод потенциалының мәнін «минус» 1,9В-қа дейін өсіргенде, «минус» 1,45 В потенциалдарынан бастапсутектің бөлінуі байқалады. Мыс электродының потенциалын катодтықтан анодтық потенциалдар аумағына қарай ығыстырғанда, вольтампермерлік қисықта мыстың бір және екі валентті иондарын тұзу максимумдары тіркелмейді, тек бромид иондарының тотығу тогын ғана поляраграммадан байқауға болады (4-сурет).

Ал, егер циклды катодтық-анодтық поляризациялау кезінде катод потенциалының мәнін «минус» 1,0В-қа дейін ғана өсіріп, мыс электродының потенциалының мәнін қайтаанод бағытына қарай ығыстырсақ, мыстың бір және екі валентті иондарын түзетотығу максимумының тіркелгенін көруге болады(5- сурет).

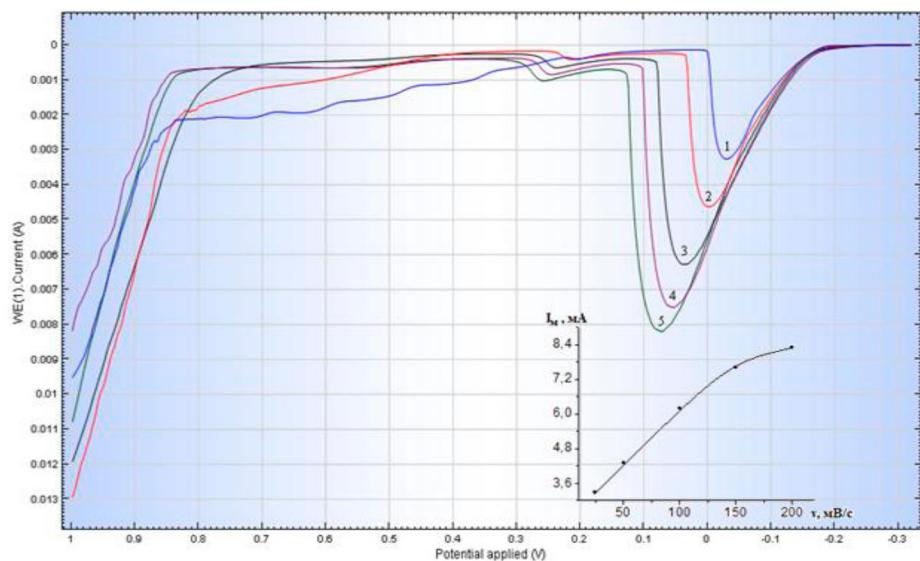


4-сурет- Мыс электродының циклды катодтық-анодтық потенциодинамикалық поляризациялық қисығы(катод потенциалы «минус» 1,9 В-қа дейін өзгертилді)

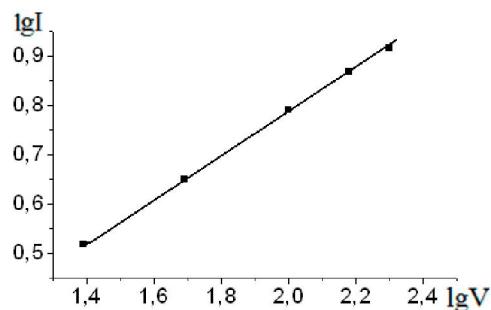


5-сурет- Мыс электродының циклды катодтық-анодтық потенциодинамикалық поляризациялық қисығы (катод потенциалы «минус» 1,0 В-ке өзгертилді)

Мыс электродын сутек бөліну потенциалына дейін поляризациялау кезінде, қайта анод бағытына бағыттағанда, мыстың бір және екі валентті иондарын тұзе тотығу тогының максимумының аномалды көрінбей қалуын түсіндіру қазірге қын болып тұр.



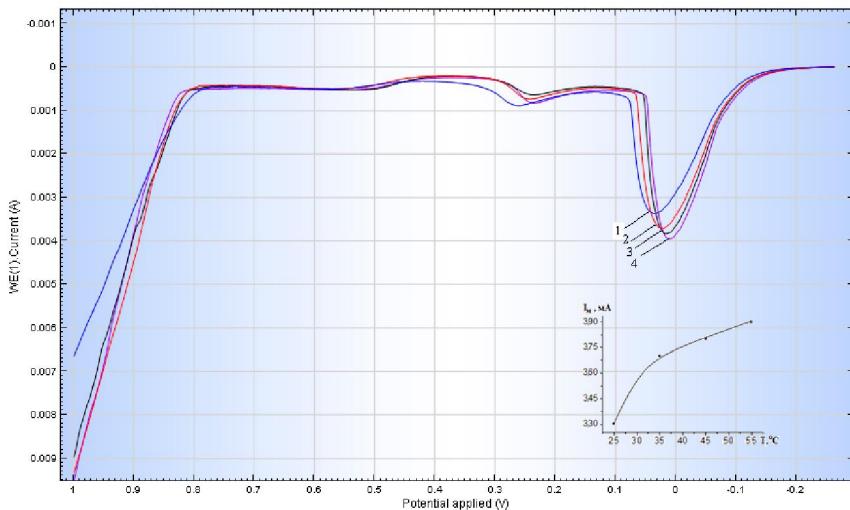
v, мВ/с: 1) 25; 2) 50; 3) 100; 4) 150; 5) 200; V=100мВ/с, t=25<sup>0</sup>С; t=25<sup>0</sup>С; С= 1МКВг;  
6–сурет- Мыс электродының анодтық потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарының потенциал беру жылдамдығына тәуелділігі



7 – сурет. Мыстың тотыгуының ток максимумы және потенциал беру жылдамдығы логарифмдерінің тәуелділігі

Мыс электродының тотығу процесіне потенциал өзгерту жылдамдығының эсері 25 – 200 мВ аралығында зерттелді. Потенциал беру жылдамдығының жоғарылауымен токтың анодтық максимумдарының өсуі және олардың потенциалдарының анодтық бағытқа ығысуы байқалады. 6-суреттен көріл түрғанымыздай, потенциал беру жылдамдығы өскен сайын, мыс электродының анодтық еру максимумының да мәні өседі. Егер 25 мВ/с-та максимумның мәні 3,30 мА болса, 200 мВ/с-та 8,25 мА тең болады. Осы максимумдардың анодтық бағытқа қарай аздан ығысуы байқалады, яғни потенциал беру жылдамдығы 25 мВ/с-тан 200 мВ/с-қа өзгергенде, потенциал мәні, сәйкесінше, «минус» 30 мВ-тан«плюс» 70 мВ-қа дейін ығысады. Бұл мыстың тотығу реакциясының диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

7-суретте мыстың тотығу максимумы потенциал беру жылдамдығы логарифмдерінің тәуелділігі берілген. Бұл тәуелділіктен есептелген реакция ретінің мәні 0,39-ға тең болды.



1M - KBr, T = 25 °C, V=100 mV/c; t, °C: 1 – 25; 2 – 35; 3 – 45; 4 – 55;

8-сурет – Калий бромиді ерітіндісінде мыс электродының тотығуына электролит температурасының әсері

Калий бромиді ерітіндісінде мыс электродының тотығуына ерітінді температурасының әсері 25-65 °C интервалында зерттелінді (8-сурет). Электролит температурасы артқан сайын вольтамперлік қисықтағы анодтық максимумының биіктігі жоғарылады, максимум потенциалдары мәндерінің катодтық бағытқа қарай аздан ығысуы байқалады. Температураның әсерінен алынған тәуелділіктерді негізге ала отырып, активтену энергиясының мәні есептелді, ол 2,86 қДж/моль-ге тең.

Корыта келгенде, мыстың калий бромиді ерітіндісінде анодтық еру процесі анодтық және циклдық потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы алғаш рет зерттелді. Бұл кезде электродта жүретін реакциялардың өте құрделі механизммен жүретіндігі және электрод бетінде мыс (I) бромиді қосылысының түзілетіндігі туралы жорамал айтылған.

## ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. - 2011. № 2. С. 3-23.
- [2] Boyu Yuan, Chao Wang, Liang Li, Shenhao Chen. Real in time observation of the anode dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography // Electrochemistry Communications. – 2009. – V .11. – P. 1373-1376.
- [3] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К., Адайбекова А.А. Калий иодиді ерітіндісіндегі мыс электродының электрохимиялық қасиетін потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу // Доклады НАН РК. - 2015.№2. С. 85-91.
- [4] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К., Адайбекова А.А. Тұз қышқылы ерітіндісіндегі мыс электродының электрохимиялық қасиетін потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеу // Вестник КБТУ. - 2015.№1 (32). С. 33-38.
- [5] Гришина Е.П. Анодное окисление меди в концентрированных растворах серной кислоты / Е.П. Гришина, Удалова А.М., Е.М. Румянцев // Электрохимия. – 2002. –Т.38, № 9. – С. 1155-1158.
- [6] Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. «Наука» Каз ССР, 1990, - 107 с.
- [7] Справочник химика. Химия, 3-том, М-Л, 1964. – 1005 с.

## REFERENCES

- [1] Baeshov A.B. Electrochemical polarization processes at stationary points // News of NAS RK. Series of Chemistry and Technology. - 2011. № 2. pp 3-23. (in Russ).
- [2] Boyu Yuan, Chao Wang, Liang Li, Shenhao Chen. Real in time observation of the anode dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography. *Electrochemistry Communications*. – 2009, V .11, P. 1373-1376 (in Eng).
- [3] Baeshov A.B., Kadirbaeva A.S., Baeshova A.K., Adaybekova A.A. Potassium iodide solution of copper electrode electrochemical properties of potentiodynamic polarization curves by shooting. Reports of NAS RK, 2015, 2, 85-91 (in Kaz).
- [4] Baeshov A.B., Kadirbaeva A.S., Baeshova A.K., Adaybekova A.A. *Hydrochloric acid soluble copper electrode electrochemical properties of potentiodynamic polarization curves by shooting* // Herald of KBTU. - 2015.№1 (32). p. 33-38. (in Kaz).

- [5] Grishina E.P. The anodic oxidation of the copper in the concentrated solutions of sulfuric acid / IP Grishina, Udalova AM, EM Rumyantsev // Electrochemistry. - V.38 2002, № 9. - p. 1155-1158. (in Russ).
- [6] Bayeshov A., Bayeshova A.K. Electrochemical methods for the extraction of copper, chalcogen compounds and synthesis. "Science" Kazakh SSR (in Russ).
- [7] Guide of chemist. Chemistry, V.3. M-L. 1964, 1005 p. (in Russ).

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БРОМИДА КАЛИЯ**

**А.К.Баешова, А.Б.Баешов, А.А.Адайбекова**

**Ключевые слова:** медь, бромид калия, электрод, поляризация, электролизер, электролит, потенциодинамические поляризационные кривые.

**Аннотация.** Впервые установлены закономерности растворения меди в водном растворе бромида калия методом снятия циклических и анодных потенциодинамических поляризационных кривых. Исследовано влияние скорости развертки потенциала и температуры электролита на процесс окисления меди.

Установлено, что при увеличении скорости развертки анодного потенциала в пределах 25-200 мВ/с на полярограммоповышается величина максимумов тока окисления меди и наблюдается смещение потенциала максимума в анодную область. Показано, что с повышением температуры электролита от 25°С до 65 °С на поляризационных кривых также наблюдается рост анодного максимума тока окисления меди. Из зависимости температуры раствора от логарифма тока рассчитана эффективная энергия активации анодной реакции и она равна 2,86 кДж/моль, это позволяет полагать, что анодное окисление меди в растворе бромида калия протекает в диффузионном режиме.

Установлено, что электродные реакции, протекающие на медном электроде в растворе бромида калия, протекают по сложному механизму и показано, что при анодной поляризации медь окисляется с образованием одно- и двухвалентных ионов. Впервые высказано предположение о том, что на поверхности медного электрода формируется бромид меди (I).

*Поступила 22.09.2015 г.*

**BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**ISSN 1991-3494**

**Volume 6, Number 358 (2015), 52 – 59**

**UDC 530.1**