

УДК: 541.13

А. Б. БАЕШОВ, З. М. МУСИНА, У. А. АБДУВАЛИЕВА, М. Ж. ЖУРИНОВ
 («Д.В.Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты»
 АҚ, Алматы қаласы)

«ТЕМІР – ТЕМІР (III) ОКСИДІ» ЖҮЙЕСІН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ХИМИЯЛЫҚ ТОК КӨЗІН ЖАСАУ

A. B. Baeshov, Z. M. Mussina, U. A. Abduvalieva, M. Zh. Zhuryinov
 (JSC, D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty)

DEVELOPMENT OF A CHEMICAL SOURCE OF CURRENT WHEN USING SYSTEM "IRON – IRON (III) OXIDE"

Keywords: Galvanic cells, Fe - Fe₂O₃ system, electromotive force (EMF), current of short circuit (CSC).

Abstract: In the article the results of research of electrochemical system on a basis of iron and iron oxide (Fe₂O₃) which can be used for obtaining of a chemical source of a current (CSC) are resulted. Thus maximum value of electromotive force (EMF) was 900 - 980 mV, short-circuit current (SCC) – 2 – 3 mA.

Use of the given system does not assume application of expensive and ecologically harmful active substances. Possibility of obtaining of a chemical source of a current with use of galvanic pair of iron and oxide of iron (III) (Fe₂O₃) is shown. The values of electromotive force (EMF) and of a short-circuit current (SCC) in a chain of the CSC are defined. Electromotive force of a source of a current it is investigated in a water solution of ammonium chlorides and natrium chlorides, at a room temperature, in absence of external loading.

In the present article the essentially new electrochemical method of transformation of chemical energy to electric, i.e. obtaining of a chemical source of a current (CSC) is offered. Now CSC is used in all the areas of technics and a national economy. The chemical sources of a current continue to play the big role in the various branches of a science and technics. In some areas, for example, in the portable radio-electronic equipment and communication equipment, they occupy absolutely special position as in these cases have to itself no substitutes. It is impossible to imagine a life of the modern society which is not using the chemical sources of a current. The CSC is a device in which chemical energy directly turns to the electric. A basis of the CSC work is oxidation-reduction reactions to electrodes. In the course of interaction the oxidizer being reduced attaches the electrons, and the reducer being oxidized gives electrons.

Аннотация. Мақалада Fe - Fe₂O₃ жүйесінің гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасауға болатындығы көрсетілген. Fe және Fe₂O₃ электродтары арасында туындайтын электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және тізбектегі қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) мәндері сәйкесінше 900 - 980 mV және - 2 - 3 mA аралықтарында болатындығы анықталды.

Тірек сөздер: Гальваникалық элемент, Fe-Fe₂O₃ жүйесі, электр қозғаушы күш (ЭҚК), қысқа тұйықталған ток (ҚТТ).

Ключевые слова: Гальванический элемент, система Fe-Fe₂O₃, электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ).

Елімізде арзан электр энергия көздерін іздеу мақсатында “Қазақстанда 2030 жылға дейін электр энергиясын өндіруді дамыту туралы” мемлекеттік бағдарламаға сәйкес, электр энергия қуатын халық шаруашылығына қолданудың тиімді жолдары қарастырылған. Энергияның экономикалық жағынан ең тиімді, экологиялық жағынан қауіпсіз әмбебап түрі болып саналатын электр энергиясын өндіру үшін алуан түрлі минералды шикізат пайдаланылып келеді. Соның ішінде темір қосылыстары елімізде кең тараған шикізаттардың біріне жатады және темір өндірісі бойынша Қазақстан елі әлемде 13 - орынды иемденетіні белгілі.

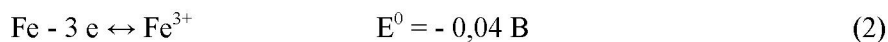
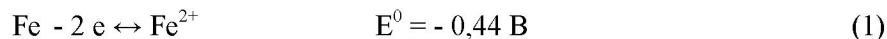
Темір қосылыстары экологиялық тұрғыдан қарағанда қоршаған ортаға қауіпсіз, әрі экономикалық жағынан да темір материалының бағасы арзан болуы, химиялық ток көздерін жасаудағы негізгі талаптарының бірі болып табылады [1-3]. Сондықтан, темір қосылыстарының негізінде, энергия көзін жасау келешегі мол бағыттардың бірі бола алады деп тұжырым жасауға болады.

Қазіргі қоғамда химиялық ток көздерін қолдану кең өріс алуда. Ол алуан түрлі электрондық аппараттарды (компьютер, радиотелефон, ұялы телефон және т.б.) қоректендіру үшін қолданылатын автономды электр энергияның негізгі көзі болып табылады. Сонымен қатар, автокөліктерде, өнеркәсіпте, ғарыш аппараттарында, әскери техника салаларында таптырмайтын энергия көзі ретінде пайдаланылып келеді [2-7].

Қазіргі таңда жана ғасырлық аккумуляторлар мен батареялар жасау үшін, қолданылатын электрод материалдарын химиялық құрамы мен сапасы жылдан жылға заманға сай өзгеріп келеді [7 - 9]. ХТК жасаудағы негізгі кемшіліктерінің бірі – көп жағдайда ХТК сақтау кезінде энергия сыйымдылығын жоғалту мүмкіншілігіне байланысты, қайталанып пайдаланылмауы және қолданатын электрод материалдары бағасының жоғары болуы. Көбінесе, түсті металдарды, яғни - қорғасын, марганец, литий, кадмий, күміс, магний т.б. пайдаланады [10-12].

Зерттеу жұмыстары нейтралды ортада, яғни құрамында Fe (II) және Fe (III) иондары бар NH₄Cl және NaCl ерітінділерінде жүргізілді.

Аммоний иондары бар ерітіндіге салынған темір электроды бірінші текті электрод болып, сол ортадағы жағдайға байланысты электродта белгілі бір электрод әлеуеттерінің мәні орнығады:



Ал, Fe₂O₃ электродында мынадай тепе - теңдік орын алуы мүмкін:

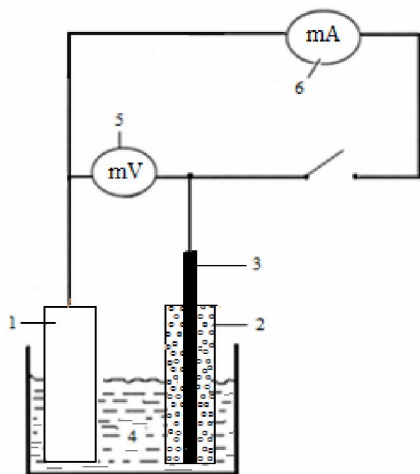


Теориялық тұрғыдан қарағанда (1) және (3) жартылай реакциялар нәтижесінде түзілетін ЭҚК мәні 1180 мВ – қа тең болуы керек:

$$E_1^0 - E_2^0 = + 740 - (- 440) = 1180 \text{ мВ}$$

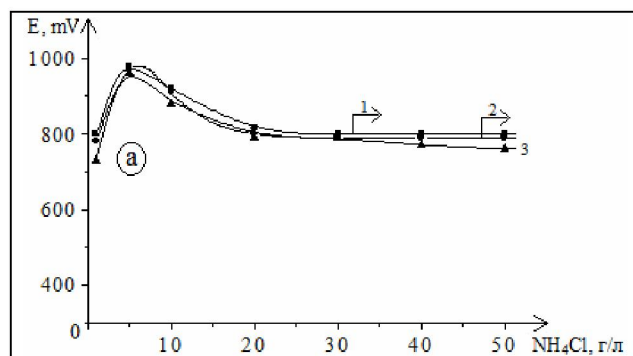
Тәжірибелер сыйымдылығы 50 мл электролизерде және құрамында Fe (II), Fe (III) иондары бар сулы ерітінділерде жүргізілді. Зерттеу жұмысы бөлме температурасында, электрод кеңістіктері бөлінбеген шыны ыдыста іске асырылды. Катод материалы ретінде темір электроды пайдаланылды. Ал, анод материалы ретінде химиялық таза α-Fe₂O₃ гематит ұнтағы қолданылды.

Зерттеу жұмысын жүргізбестен бұрын, құрамында графит және Fe₂O₃ тұратын цилиндр пішіндес электрод дайындалды. Алдымен, Fe₂O₃ ұнтағын бірқалыпты размерге дейін ұсақтап аламыз. Содан кейін, диаметрі 1 мм болып келетін көп тетікті цилиндр пішінді ыдыстың ортасына графит электродын орнықтырып, жан – жағына Fe₂O₃ ұнтағын нығыздап салып, толтырылады. Бұл электрод гальваникалық элементтің оң полюсі қызметін атқарады. Тәжірибе 1 – суретте көрсетілген кондырғы арқылы жүзеге асырылды.

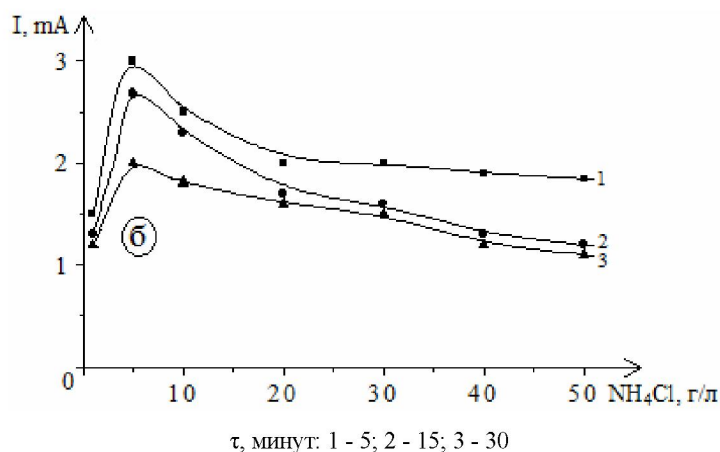


1-сурет. Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жүйесіндегі электр тогының түзілу құбылыстарын зерттеуге арналған кондырғы: 1 – темір электроды; 2 – Fe₂O₃ ұнтағы; 3 – графит; 4 – электролит; 5 – милливольтметр; 6 – миллиамперметр

2 – суретте, Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күш (ЭҚК) пен қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мәндерінің 1 – 50 г/л аралығындағы NH₄Cl тұзы концентрациясының әсері қарастырылған. Зерттеу нәтижелері NH₄Cl концентрациясы жоғарлаған сайын, алғашқыда жоғарылап, одан соң ЭҚК пен ҚТТ мәндерінің біртіндеп төмендейтіндігін көрсетеді. Яғни, аммоний ионының 5 г/л-де ЭҚК ең жоғарғы мәні – 980 мВ құрап, ары қарай концентрациясы 50 г/л-ге артқан кезде 800 мВ көрсетсе (2.а – сурет, 1 – қисық), ал ҚТТ мәні де – алғашқыда жоғарлап, одан соң 3 мА ден 1,85 мА дейін төмендейді (2.б-сурет,1-қисық). Аммоний хлориді концентрациясының өсуі 25 г/л-дейін электролиттің ток өткізгіштігін жоғарылатады, нәтижесінде химиялық ток көзінің ЭҚК пен ҚТТ мәндері күрт өседі. Ал, NH₄Cl



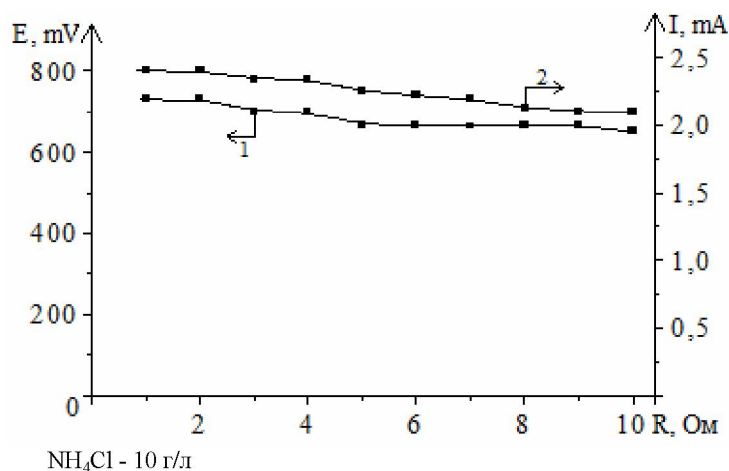
Егер 2 (а) және 2 (б) суреттеріне назар аударсақ, уақыт өткен сайын ЭҚК мәнінің аздап, ал ҚТТ мардымды төмендейтінін байқауға болады



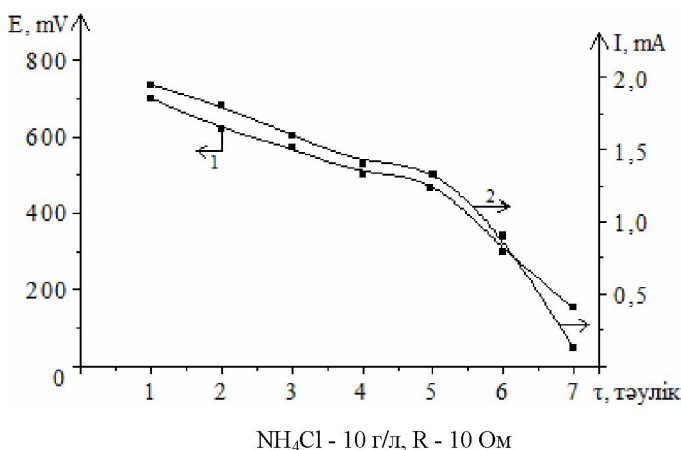
2 - сурет. Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) және ҚТТ (б) мәндерінің NH₄Cl иондарының концентрациясына тәуелділігі

концентрациясын одан әрі жоғарылатқан кезде ЭҚК және ҚТТ мәндерінің аздап төмендеу құбылысын түсіндіру қосымша зерттеулерді қажет етеді Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен ҚТТ мәндеріне 1 – 10 Ом аралығындағы сыртқы кедергінің әсері қарастырылды (3 - сурет). Электролит ретінде NH₄Cl ионының 10 г/л концентрациясы алынды. Сыртқы кедергі мәні жоғарлауы, ЭҚК мәні 800 мВ – тен 700 мВ – ке дейін, ал ҚТТ мәні – 2,2 мА-ден 1,95 мА-ге дейін төмендейтіндігі анықталды. Ал сыртқы кедергінің мәні 1000 Ом болғанда, ҚТТ мәні 0,4 мА-ге дейін төмендейтіндігі Ом заңына сәйкес құбылыс деп түсіну керек.

3 - сурет. Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК (1) пен ҚТТ (2) мәндеріне сыртқы кедергінің әсері



4 – суретте аммоний хлориді ерітіндісіндегі Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күш (ЭҚК) пен қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мәндеріне уақыттың (7 тәулік ішінде) әсері көрсетілген. Сыртқы кедергі 10 Ом болған жағдайда, уақыт өзгерген сайын ЭҚК мәні алғашында 700 мВ құрап, ары қарай 4 – тәулікте 500 мВ болса, 7 – тәулікке келген кезде 152 мВ дейін төмендейтіндігі байқауға болады. Ал, тізбектен өткен токтың мәні де жеті тәулік ішінде 1,95 мА ден 0,12 мА дейін төмендейтіндігі анықталды.

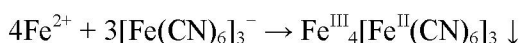


4 – сурет. Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК (1) пен ҚТТ (2) мәнінің уақытқа тәуелділігі.

Келесі 5 – суретте Fe - Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен тұйықталған ток күші мәндеріне темір (III) иондарының және уақыттың әсері қарастырылған. Калий гексацианоферрат (III) концентрациясының өсуі электродтар жұбындағы ЭҚК-тің мәніне әсер етпейді, ал ҚТТ мәнінің аздап төмендегені байқалды. Уақыт бойынша өзгеруінің 5 минут аралығындағы ЭҚК мәнінің калий гексацианоферрат (III) концентрациясы 10 г/л кезінде ЭҚК мәні 890 мВ құраса, 20 г/л - 880 мВ, 30 г/л кезінде ЭҚК мәні 870 мВ көрсетіп, 5 – 10 минуттан кейін оның мәні өзгермейтіндігі анықталды (5а – сурет).

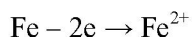
Тәжірибе кезінде темір (III) оксиді және темір электродтары салынған электролитте темір электроды екі валентті ионға дейін еріп, гексацианоферрат (III) [Fe(CN)₆]³⁻ иондарымен әрекеттесудің нәтижесінде электролит түбіне қара көк түсті тұнба - турнбул көгінің түзілуі байқалады.

Калий гексацианоферрат (III) пен Fe²⁺ иондарының қатысында қара көк түсті тұнба – турнбул көгінің түзілуінің реакция теңдеуінің иондық формасы келесі түрде жазылады:

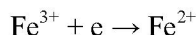


Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен ток күшін тудыратын

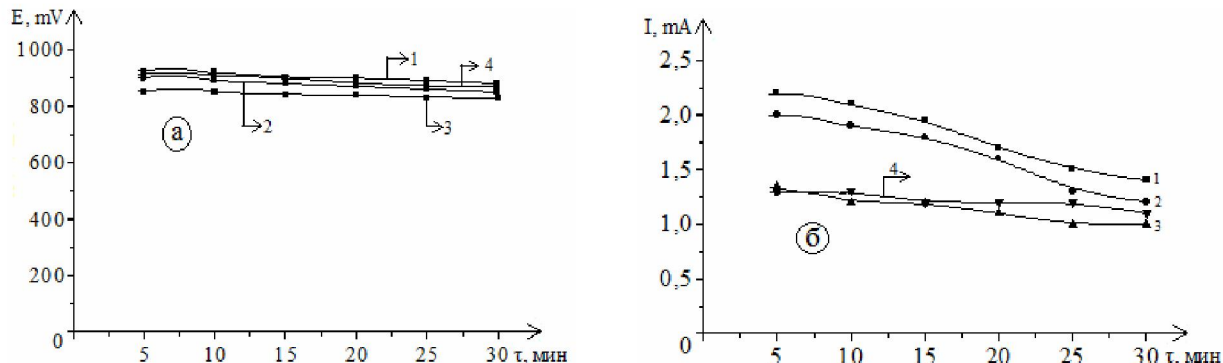
электрохимиялық процесстерді былайша өрнектеуге болады. Темір электроды тотығып екі валентті иондарын түзе ериді, нәтижесінде гальваникалық элементтің теріс полюсі рөлін атқарады:



Fe₂O₃ қосылысының (3) реакция бойынша тотықсыздануы орын алады, және Fe₂O₃ электродында үш валентті темір иондары екі валентті күйге дейін тотықсыздану реакциясы да орын ала алады:



Электролит көлеміндегі үш валентті темір иондары толық екі валентті күйге өткен сайын, гальваникалық элементтен алынатын тоқтың мәні де төмендей береді (5б – сурет).



NH₄Cl – 10 г/л, K₃[Fe(CN)₆], г/л: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20

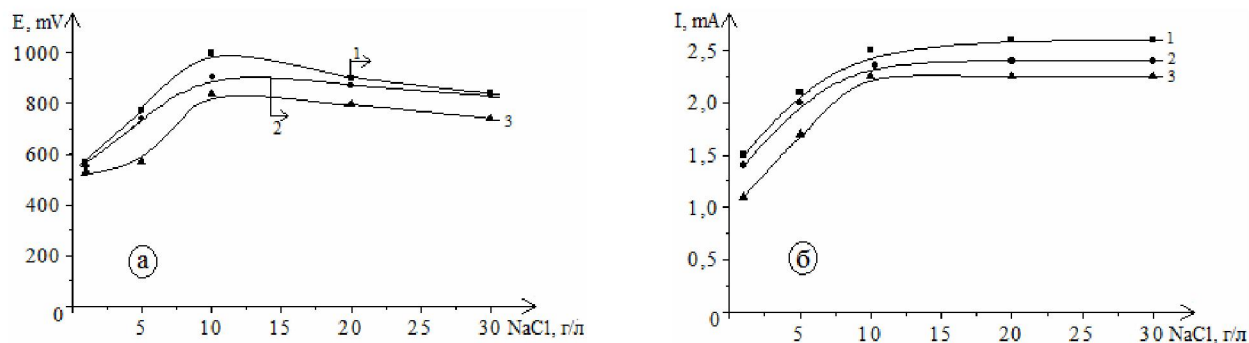
5 - сурет. Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) және ҚТТ (б) мәнінің уақытқа әсері

Айта кету керек, ерітіндіде екі және үш валентті гексацианоферрат иондарының болуы Fe - Fe₂O₃ системасында пайда болатын ЭҚК және ҚТТ мәндеріне айтарлықтай әсерін тигізбейтіндігін байқауға болады.

Келесі тәжірибеде Fe - Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен тұйықталған ток күші мәндеріне натрий хлориді иондарының концентрациясының әсері қарастырылған. Алғашқы кезде натрий хлоридінің концентрациясының өсуі (10 г/л дейін) ЭҚК-тің максималды мәні 1000 мВ құраса, кейін 30 г/л – де 840 мВ-ке дейін төмендегені байқалды. Тұйықталған ток күші мәні натрий хлоридінің концентрациясы 1 – 30 г/л аралығында 1,5 мА – ден 2,6 мА-ге дейін өсетінін байқадық.

Егер назар аударатын болсақ натрий хлориді ерітіндісінде аммоний хлориді ерітіндісімен салыстырғанда ЭҚК және ҚТТ мәндері жоғарылау болатындығын байқауға болады.

Мессбауэр спектроскопиясы көмегімен темір қосылыстарының валенттілік күйі мен кристалдық құрылымы жайлы толық мағлұмат алынады [13]. Біздің жұмысымызда аммоний хло-



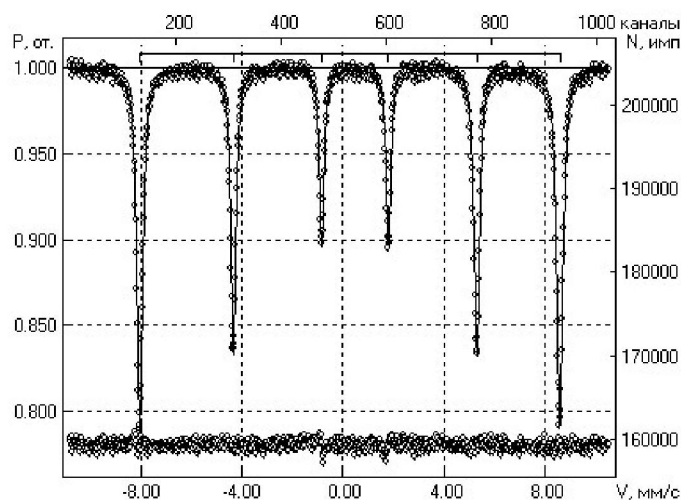
τ, минут: 1 - 5; 2 - 15; 3 - 30

6 - сурет. Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) және ҚТТ (б) мәндеріне NaCl концентрациясының әсері

ріді ерітіндісінде 7 тәулік арасында қойылған эксперименттен кейін Fe₂O₃ ұнтағына мессбауэр спектроскопия әдісімен сараптама жасалды. Сараптама нәтижесі бойынша изомерлік жылжу ($I_s, \text{мм/с}$) – 0,37, квадрупольді ыдырау ($Q_s, \text{мм/с}$) – (– 0,21) мәндерін көрсетіп, осының негізінде темірдің (III) оксиді – α – Fe₂O₃ екенін дәлелдеді.

Кесте 1. Алынған қосылысты Мессбауэрлік спектроскопия әдісімен анықтау нәтижесі

Үлгі	$I_s, \text{мм/с}$	$Q_s, \text{мм/с}$	S^* отн., %	Үлгінің формуласы
	0.37	-0.21	100	α - Fe ₂ O ₃



7 – сурет. Мессбауэр спектроскопия әдісі арқылы зерттелінген α – Fe₂O₃ (гематит) ұнтағы

Қорыта айтқанда, аммоний және натрий хлориді ерітіндісіне салынған Fe – Fe₂O₃ гальваникалық жұбын зертханада кеңінен қолдануға болатын қарапайым тоқ көзі рөлін атқара алатынын көрсетілді. Көрсетілген гальваникалық жұбында электр қозғаушы күштің максималды мәні 1000 мВ, ал қысқа тұйықталған ток мөлшері алғашқы сәтте 3 мА мәнді құрайды.

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Львов А. Л. Литиевые химические источники тока // Соросовский Образовательный Журнал. 2001. № 3. 45 – 51 с.
- 2 Львов А. Л. Химические источники тока // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 4. 45–49 с.
- 3 Романов В. В., Хашев Ю. М. Химические источники тока. Изд-во «Советское радио». 1968. – 384 с.
- 4 Багоцкий В. С., Флеров В. Н. Новейшие достижения в области химических источников тока, М. – Л., Госэнергоиздат, 1963. – 256 с.

- 5 Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат. 1981. – 360 с.
- 6 Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: Платина, 2002. – 268 с.
- 7 Таганова А. А., Пак И. А. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры: Справочник. – СПб.: ХИМИЗДАТ. 2003. – 208 с.
- 8 Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия, Москва: Техносфера. 2008. – 360 с.
- 9 Бахчисарайцян Н. Г., Борисоглебский Ю. В., Буркат Г. К. и др. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия. 1990. – 304 с.
- 10 Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат. 1991. – 264 с.
- 11 Эрдей – Груз Т. Химические источники энергии. М., «Мир». 1974. – 304 с.
- 12 Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Животинский П. Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: Учебник для учащихся техникумов. – М.: Высш. школа, 1980. – 423 с.
- 13 Құлажанов Қ. С. Аналитикалық химия: II томдық оқулық. II – том. Оқулық. Алматы: «ЭВЕРО» баспаханасы, 2005. – 464 б.

REFERENCES

- 1 Lvov A. L. lithium chemical sources of current // Sorosovsky Educational journal. 2001. № 3. 45 – 51 pages.
- 2 Lvov A. L. Chemical sources of current // Sorosovsky Educational journal. 1998. № 4. 45 – 49 pages.
- 3 Romanov V. V., Hashev Yu. M. Chemical sources of current. Publishing house "Soviet radio", 1968. – 384 pages.
- 4 Bagotsky V. S., Phlerov V. N. Crapes the latest developments in the field of chemical sources of current, M. – L. Gosenergoizdat, 1963. – 256 pages.
- 5 Bagotsky V. S., Skundin A. M. Chemical sources of current. M.: Energoizdat, 1981. – 360 pages.
- 6 Kedrinsky I. A. Yakovlev V. G. Li-ion accumulators. Krasnoyarsk: Platinum, 2002. – 268 pages.
- 7 Taganova A. A. Pak I. A. Tight chemical sources of current for the portable equipment: Reference book. – SPb. : HIMIZDAT, 2003. – 208 pages.
8. Miomandr F., Sadki S., Odeber P., Mealle-Reno R. Elektrochimya, Moscow: Technosphere, 2008. – 360 pages.
9. Bakhchisaraytsyan N. G., Borisoglebskii Yu. V., Burkat G. K. etc. Workshop on applied electrochemistry. L.: Chemistry, 1990. – 304 pages.
10. Korovin N. V. Elektrokhimicheskaya energetica. – M.: Energoatomizdat, 1991. – 264 pages.
11. Erdey – Gruze T. Chemical power sources. M, "World", 1974. –304 pages.
12. Zaretsky S. A., Suzhrov V. N., Zhivotinsky P. B. Elektrochemicheskaya technologya of inorganic substances and chemical sources of current: The textbook for pupils of technical schools. – M.: High school, 1980. – 423 pages.
13. Kulashanov K. S. Analitika chemistry: II – volume. Okulyk. Alma-Ata: "EVERO" баспаханасы, 2005. – 464 pages.

Резюме

А. Б. Баешов, З. М. Мусина, У. А. Абдувалиева М. Ж. Журинов

(АО «Институт Органического катализа и электрохимии имени Д.В.Сокольского», г. Алматы)

РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СИСТЕМЫ «ЖЕЛЕЗО – ОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)»

В работе показана возможность получения химического источника тока с использованием гальванической пары системы Fe - Fe₂O₃. Установлено, что возникающие между электродами Fe и Fe₂O₃ электродвижущая сила (ЭДС) и ток короткого замыкания (ТКЗ) составляют 900 – 980 мВ и 2 – 3 мА, соответственно.

Ключевые слова: Гальванический элемент, система Fe-Fe₂O₃, электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ).