

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 21 – 26

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF PLUMBUM ELECTRODE IN AN ACIDIC SOLUTION CONTAINING SULFATE IONS

A. B. Bayeshov, A. A. Adaybekova, N. S. Ivanov, M. T. Sarbaeva,
U. A. Abduvalieva, Z. M. Mussina, M. Zh. Zhurinov

«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky», Almaty, Kazakhstan

Key words: plumbum, polarization curves, maximum current, equilibrium potential, electrode, «cathode-anode», «anode-cathode».

Abstract. The electrochemical behavior of the plumbum electrode in an acidic solution containing sulphate ions by removing the potentiodynamic polarization curves. The influence of parameters such as the rate of potential sweep and electrolyte temperature were investigated. It was found that the oxidation reaction of plumbum occurs in the diffusion regime.

УДК 541.13

ҚОРҒАСЫН ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ СУЛЬФАТ ИОНДАРЫ БАР ҚЫШҚЫЛ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

A. B. Баешов, A. A. Адайбекова, Н. С. Иванов, М. Т. Сарбаева,
У. А. Абдувалиева, З. М. Мусина, М. Ж. Жұрынов

«Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қорғасын, поляризациялық қисық, максимум тоғы, тепе-теңдік потенциалы, электрод, «катод-анод», «анод-катод».

Аннотация. Бұл ғылыми еңбекте қорғасын электродының сульфат иондары бар қышқыл ерітінділеріндегі электрохимиялық қасиеті потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді. Қорғасын электродының электрохимиялық қасиеттеріне әртүрлі параметрлердің: потенциал берілу жылдамдығы, электролит температурасының әсері зерттелді. Қорғасынның тотығу реакциясы диффузиялық режимде жүретіні анықталды.

Қазіргі өндіріс пен техниканың дамуымен тікелей байланысты элементтердің бірі – қорғасын. Оның қосылыстары техникада, өнеркәсіптің түрлі салаларында маңызды рөл атқарады, әсіресе аккумулятор өндірісінде қорғасын қосылыстарының алатын орны ерекше. Сондықтан қорғасын табиғатта қалдық түрінде жинақталып, биосфера тепе-теңдігін бұзуға өз үлесін қосады. Қоршаған ортаны осындай қауіптен сақтау мақсатында металл қалдықтарын залалсыздандыру немесе оларды қайта өңдеу жұмыстарын жетілдірудің маңызы зор. Зиянды қалдықтардың болмауы, тек қоршаған ортаның таза болуына мүмкіндік жасап қана қоймай, ол өндірістің экономикалық көрсеткіштерін жоғарылатады [1, 2].

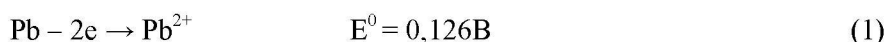
Қорғасын бетінде жүретін тотығу-тотықсыздану реакциялары «Autolab» потенциостатында потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі арқылы зерттелді. «Autolab» потенциостат/гальваностат коррозиялық зерттеулерде, биоэлектрохимия, аккумуляторлық батареяларды зерттеуде және суперконденсатор алуда, сонымен қатар басқа да көптеген бағыттарда қолданылатындығы белгілі. Вольтамперометрлік зерттеулер үш электродты термостатталған электролизерде

жүргізілді. Салыстырмалы электрод ретінде қаныққан KCl ($E = +203$ мВ) ерітіндісіне батырылған күміс-хлор электроды және көмекші электрод ретінде платина сымы қолданылды. Жұмысшы анод электроды ретінде тефлонмен қапталған диаметрі – 3,5 мм болатын қорғасын пайдаланылды.

Әрбір тәжірибе алдында жұмысшы электродты ұнтақтылығы 2000 болатын түрпі (наждак) материалында тегістеп, майсыздандырып, сумен шайып соңынан фильтр қағазымен мұқият тазаланылды. Электролит ретінде H_2SO_4 және Na_2SO_4 ерітінділері қолданылды.

Қорғасын электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеттері циклді «анод-катод» және «катод-анод» потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелді.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде қорғасынның тепе-теңдік потенциалы мәнінен анодтық бағытқа қарай ығыстырғанда, «минус» 300–500 мВ потенциалдар аралығында поляризациялық қисықта анод максимум тогы тіркелді. Бұл ток, қорғасын электродының екі валентті иондар түзе тотығуымен байланысты:



Қорғасын иондары түзілген сәтте ерітіндідегі сульфат иондарымен бірден әрекеттесіп, қорғасын (II) сульфаты түзіледі:

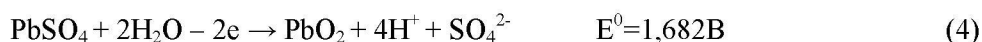


Бұл қосылыстың түзілуі қорғасын сульфаты қосылысының ерігіштік көбейтіндісінің мәнінің төмен болуымен түсіндіріледі, оның мәні $EKPbSO_4 = 1,6 \cdot 10^{-8}$ тең [3]. Қорғасын сульфаты қосылысының электрөткізгіштігі өте төмен, электрод бетіндегі пленканың кедергісінің көбеюі, электродты пассивті күйге өткізеді, нәтижесінде полярограммадағы токтың мәні нольге жақындайды.

Потенциодинамикалық қисықта электрод потенциалы «плюс» 2200–2500 мВ аумақтарында анод тогы байқалады, бұл – оттегі газының бөлінуімен байланысты:



Термодинамика тұрғысынан бұндай оң потенциалда, қорғасын және оның сульфаты өзінің қос тотығына дейін тотыға алады:



Жоғарыда көрсетілген қорғасынның қос тотығының түзілу оттегі газының бөлінуімен қатар жүретіндігін бұдан кейінгі зерттеулеріміз дәлелдей түседі.

Оттегі газы бөлініп жатқан оң потенциалдан бастап, потенциал да теріс потенциалдар бағытына қарай ығыстырсақ, «плюс» 1400–1200 мВ потенциалдар аумағында, тотықсыздану максимумы байқалады. Бұл тотықсыздану максимумы, (4) реакция кезінде PbO_2 -нің $PbSO_4$ -ке өтуімен байланысты. Бұл кезде қорғасын диоксиді, қорғасын (II) оксидіне дейін де (6) реакция бойынша тотықсыздануы мүмкін деп жорамалдауға болады:

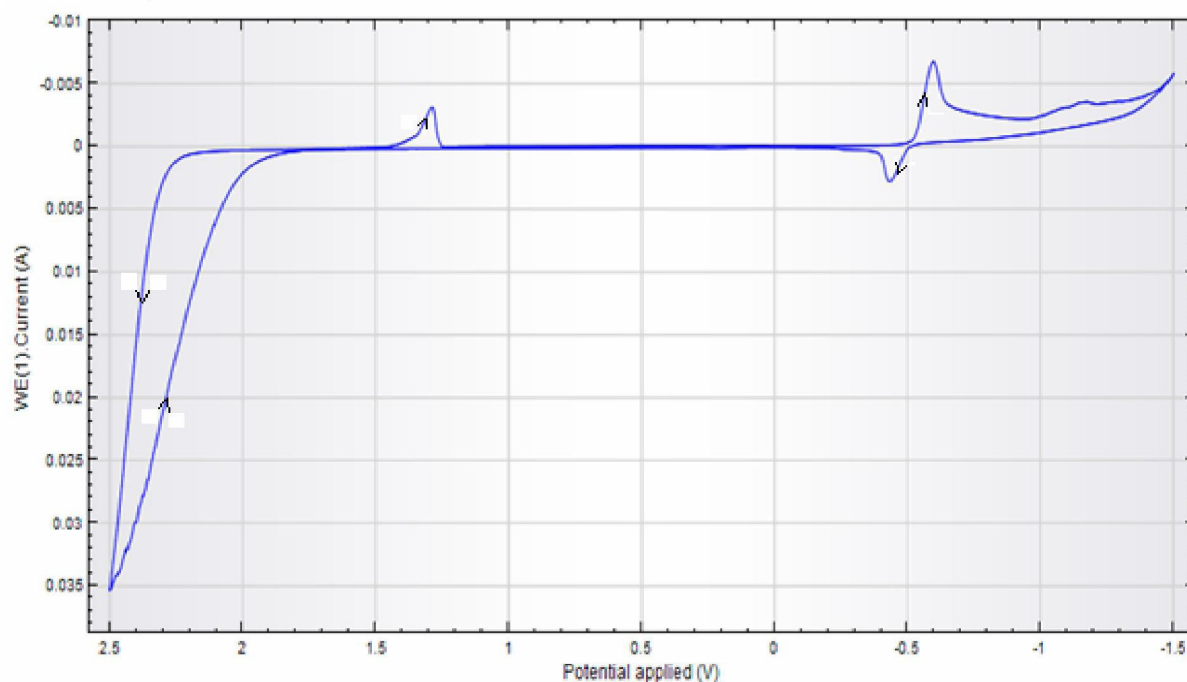


Қорғасын электродының потенциалы «минус» 550–800 мВ аумағында, полярограммада келесі тотықсыздану максимумы тіркеледі, бұл қорғасын (II) сульфатының және оксидінің элементті қорғасынға дейін тотықсыздануымен байланысты.

Біздің бұл зерттеулеріміз, қорғасын диоксидінің «плюс» 2000 мВ-тен кейін ғана оттегі газының бөлінуімен бірге жүретіндігін дәлелдей түседі. 2-суретке назар аударсақ, анод потенциалын «плюс» 2000 мВ-қа дейін жеткізіп, онан соң электрод потенциалын катод бағытына қарай ығыстырғанда, қорғасын электродында тотықсыздану максимумы полярограммада тіркелмейді. Демек, қорғасын электродының бетінде қорғасын диоксидінің түзілуі, тек 2000 мВ-тан оң потенциалдарда ғана іске асады.

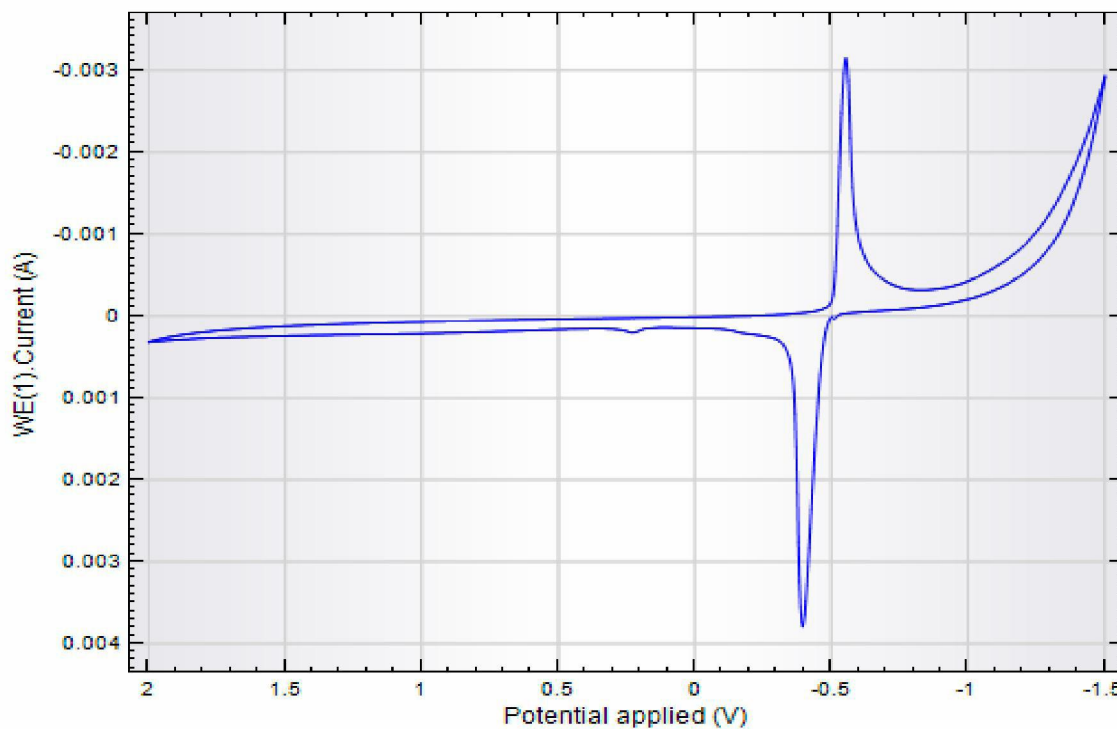
Келесі зерттеулерде қорғасынның электродының «катод-анод» потенциодинамикалық циклді поляризациялық қисықтары түсірілді (3-сурет). Потенциалды тепе-теңдік потенциалдан катод бағытына қарай ығыстырғанда, полярограммада өте аз мөлшердегі катод тогы тіркеледі, ол қорғасын

электродының бетінде түзілген өте аз мөлшердегі қорғасынның оксиді мен сульфатының тотықсыздануымен байланысты. «Минус» 1200–1400 мВ потенциалдарында полярограммада сутегі газының бөліну тоғы байқалады.



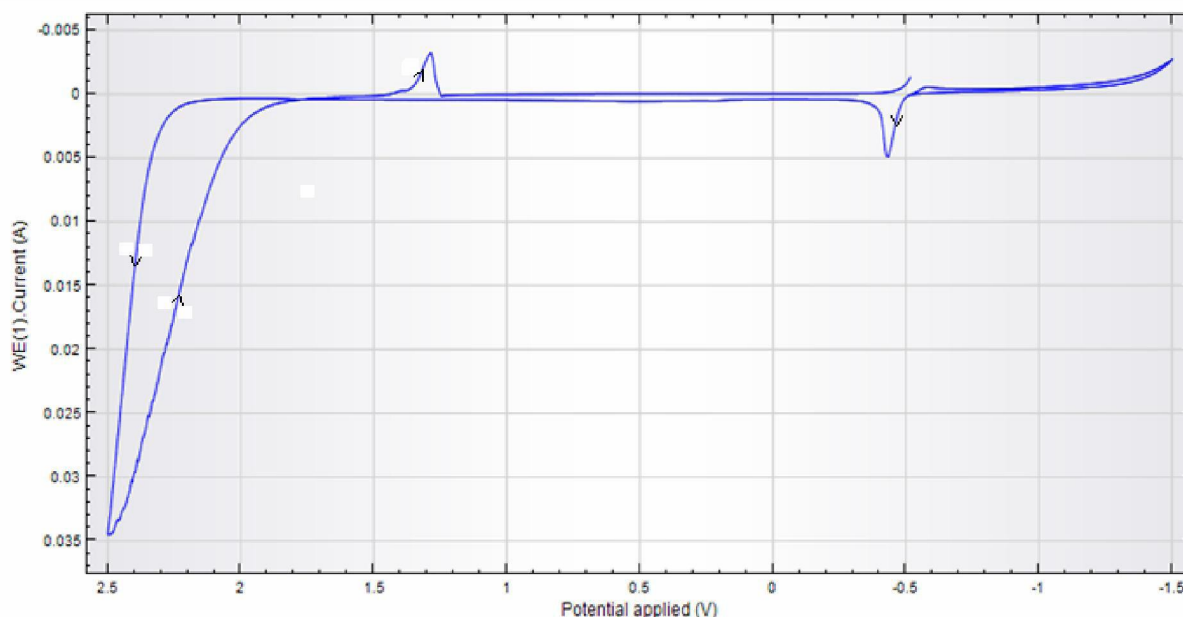
1-сурет – Қорғасын электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі анод-катод циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы.

Анод потенциалы 2500 мВ-қа дейін берілген: $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; $V = 100$ мВ/с, $t = 25^\circ C$



2-сурет – Қорғасын электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі анод-катод циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы.

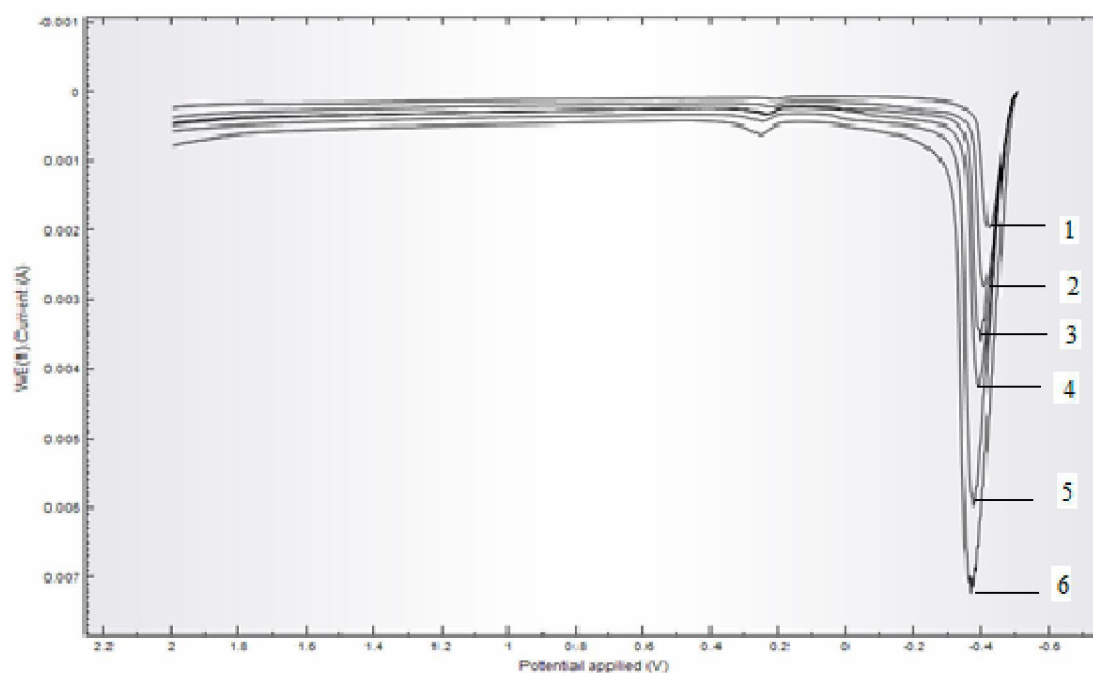
Анод потенциалы 2000 мВ-қа дейін берілген: $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; $V = 100$ мВ/с, $t = 25^\circ C$



3-сурет – Қорғасын электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі циклді катод-анод потенциалды динамикалық поляризациялық қисығы. $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; $V = 100 \text{ mV/c}$; $t = 25^\circ C$

Қорғасын потенциалын, сутегінің бөліну потенциалдарынан бастап оң потенциалдар мәніне ығыстырғанда, «минус» 300–500 мВ потенциалдар аймағында металдың екі валентті иондар түзе (3-сурет) тотығу тоғы поляризациялық қисықта тіркеледі. «Плюс» 2300 мВ потенциалдар аумағында оттегінің және қорғасын диоксидінің түзілу тоғы байқалады. Электрод потенциалы қайтадан катод бағытына ығысқанда PbO_2 тотықсыздану тоғы полярограммада айқын тіркеледі.

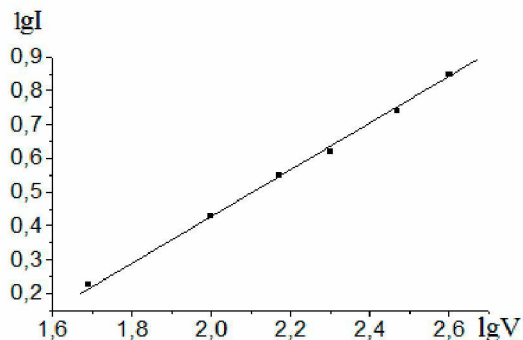
Қорғасынның тотығу процесіне потенциал өзгеру жылдамдығының әсері 50–400 мВ аралығында зерттелді. 4-суреттен көріп тұрғанымыздай, потенциал өзгеру жылдамдығы өскен сайын, қорғасын электродының анодтық еру максимумының да мәні өседі. Егер, 50 мВ/с-та максимумның мәні 1,9 мА, ал 400 мВ/с-та 7,2 мА тең болады. Осы максимумдардың анодтық бағытқа қарай аздап



4-сурет – Қорғасынның екі валентті иондарын түзе тотығу процесіне потенциал өзгеру жылдамдығының әсері. $t = 25^\circ C$; $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; V , мВ/с: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400

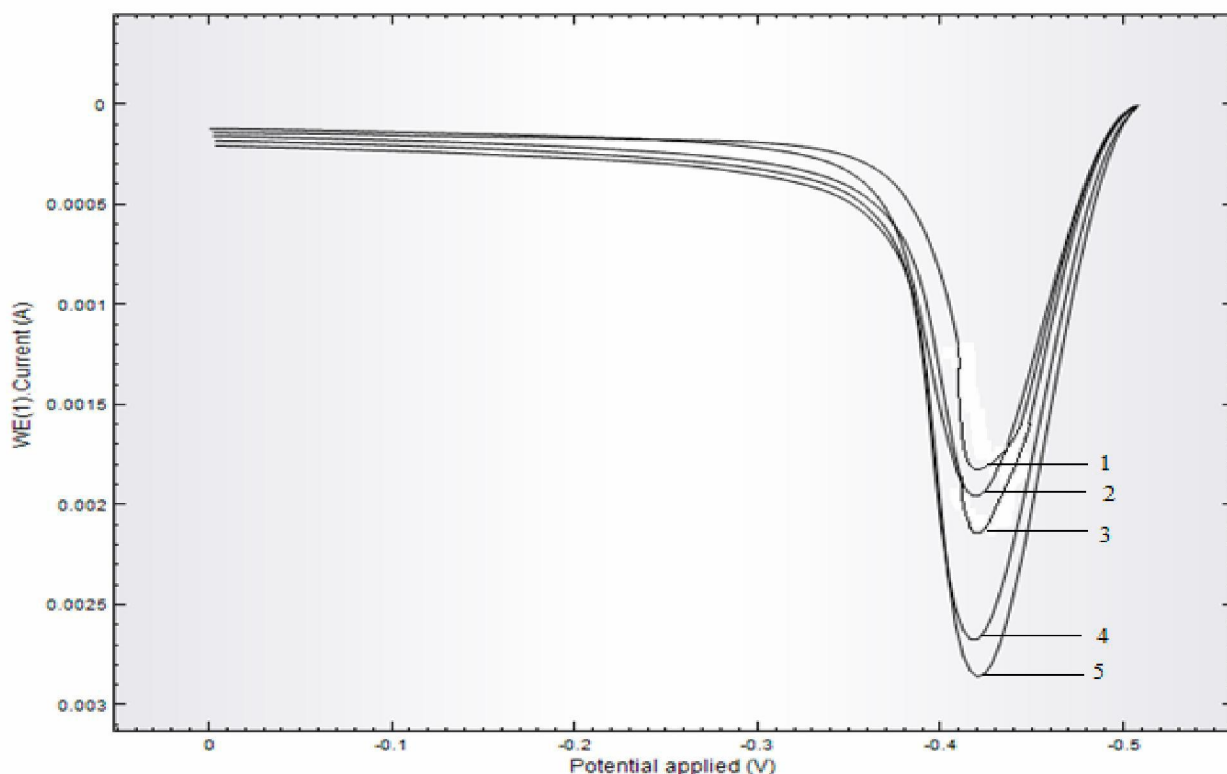
ығысуы байқалады, яғни потенциал өзгеру жылдамдығы 50 мВ/с-тан 400 мВ/с-қа өзгергенде, потенциал мәні сәйкесінше 0,42 мА-ден 0,36 мА-ге дейін ығысады. Бұл қорғасын тотығу реакциясы диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

5-суретте қорғасынның тотығу максимумына потенциалдың беру жылдамдығы логарифмдерінің тәуелділігі берілген. Бұл тәуелділіктен есептелген реакция ретінің мәні 0,7-ге тең болды.

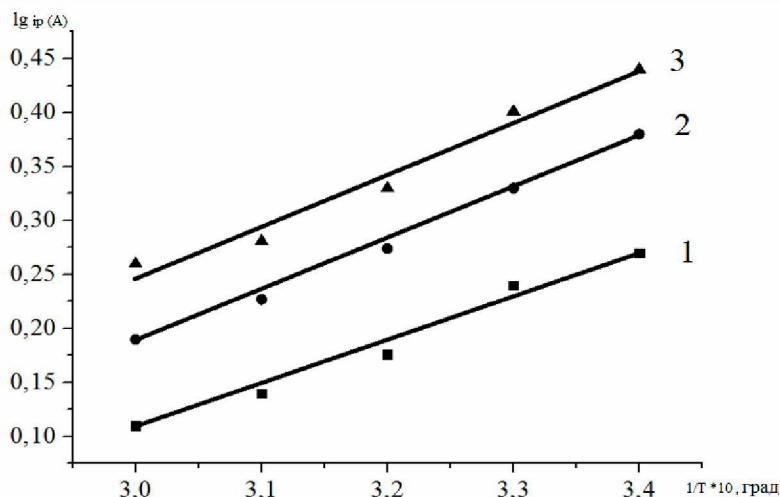


5-сурет – Қорғасын тотығуының максимум тоғы және потенциал беру жылдамдығы логарифмдерінің тәуелділігі

6-суреттен көрініп тұрғандай, температура өскен кезде сәйкесінше қорғасынның тотығуының анодты максимум тоғы өседі, сонымен қатар анодтық қисықтың иілу бұрышы да өседі, яғни процестің жылдамдығы жоғарылайтынын көрсетеді, катодты бағытта токтың потенциал максимумының ығысуы жүзеге асады. Бұрыштық тәуелділіктен С. В. Горбачев әдісі арқылы $1/T - \lg i$ активтену энергиясы есептелінді, 410, 425, 450 мВ аса кернеулікте сәйкесінше 11,3, 10,7 және 9,52 КДж/моль тең болады (кесте), яғни процесс диффузиялық режимде өтетіндігін көруге болады [4-6].



6-сурет – Қорғасын электродының өз сульфатын түзе тотығуына электролит температурасының әсері.
 $V = 100$ мВ/с; $C = 0,5M H_2SO_4 + 0,5M Na_2SO_4$; $t, ^\circ C$: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60

7-сурет – Өртүрлі аса кернеулік мәндеріндегі lgI мәнінің температураға ($1/T \cdot 10^3$) тәуелділігі

Қорғасынның анодты тотығуының әртүрлі аса кернеулікте эффективті активтену энергиясының мәні

ΔE , мВ	410	425	450
$E_{\text{эф}}$, кДж/моль	11,3	10,7	9,52

Сонымен қорытындылай келе, біздің зерттеу жұмысымызда қорғасын электродының электрохимиялық қасиеттеріне әртүрлі параметрлердің: потенциал берілу жылдамдығы, электролит температурасының әсері зерттелді. Қорғасынның тотығы реакциясы диффузиялық режимде жүретіндігі анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Росин И.В., Томина Л.Д. Общая и неорганическая химия. Современный курс. – М., 2012. – С. 967.
- [2] Краткая химическая энциклопедия / Ред. кол. И. Л. Кнунянц. – М., 1965. – С. 1088.
- [3] Справочник химика. – Т. III. – Изд. 2-е. – М.–Л., 1964. – 1002 с.
- [4] Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. – М., 1972. – С. 432.
- [5] Горбачев С.В. Труды IV всесоюзного совещания по электрохимии. – М., 1959. – С. 61-71.
- [6] Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. – Алма-Ата, 1978. – С. 52-62.

REFERENCES

- [1] Rosin I.V., Tomina L.D. Obshaia i neorganicheskaia chimia. M.: 2012. P. 967 (in Russ).
- [2] Kratkaja himicheskaia encyclopedia. Red. I. L. Knunyants. M., 1965. P. 1088 (in Russ).
- [3] Spravochnik chemika. T. III. Izd. 2. M., 1964. P. 1002 (in Russ).
- [4] Levin A. Theoreticheskie osnovy electrochimii. M., 1972. P. 432 (in Russ).
- [5] Gorbachev S.V. Trudy IV vsesoiuznogo soveshania po electrochimii. M., 1959. P. 61-71(in Russ).
- Dunaev Y. D. Nerastvorymye anody is splavov na osnove svinsa. Alma-Ata, 1978. P. 52-62. (in Russ).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТ-ИОНЫ

А. Б. Басов, А. А. Адайбекова, Н. С. Иванов, М. Т. Сарбаева,
У. А. Абдулалеева, З. М. Мусина, М. Ж. Журьнов

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

Ключевые слова: свинец, поляризационные кривые, максимум тока, равновесный потенциал, электрод, «катод-анод», «анод-катод».

Аннотация. Исследовано электрохимическое поведение свинцового электрода в сульфат содержащих кислых растворах путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Исследовано влияние таких параметров, как, скорость развертки потенциала, температура электролита на электрохимическое поведение свинцового электрода. Установлено, что реакция окисления свинца протекает в диффузионном режиме.

Поступила 15.09.2014г.