

УДК 541.13:539.171

Г. С. БЕКЕНОВА, А. Б. БАЕШОВ

НИКЕЛЬДІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ ҚИСЫҚТАР ТҮСІРУ АРҚЫЛЫ ТҮЗ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЗЕРТТЕУ

Никель электродының электрохимиялық қасиеттері тұз қышқылы ерітіндісінде потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттелініп, анодтық және катодтық үрдістерге электролит концентрациясының, потенциалдық өзгеруінің сызықтық жылдамдығының және ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды.

Түрлі металдар мен олардың қалдықтарын электрохимиялық өңдеу басқа тәсілдерге (бал-қыту, күйдіру) қарағанда едәуір тиімді. Оның негізгі артықшылықтарына: аппаратураның қарапайымдылығы, жоғары сапалы өнім алынуы, экологиялық тазалығы мен металдың ысырап болмауы жатады. Әсіресе, жоғары ток тығыздықтарында еріту, қарапайым қондырғыларды пайдалануға мүмкіндік береді [1–2]. Осы тұрғыдан никельдің металл қалдықтарын тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы өндірістік токпен еріту арқылы никель (II) хлоридін алу үрдісін зерттеу аса маңызды. Мұндағы электрохимиялық реакциялардың кинетикасын зерттеудің негізгі әдісі электрод потенциалы мен ток тығыздығы арасындағы байланысты сипаттайтын вольтамперлік тәсіл болып табылады.

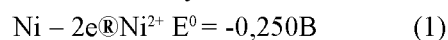
Поляризациялық қисықтардың формаларын жан-жақты талдау жасау және олардың концентрациясы мен температураға және басқа да физико-химиялық параметрлерге тәуелділігін зерттеу, электрод бетінде жүретін үрдістердің табиғаты туралы толық мәлімет алуға мүмкіндік береді.

Осыған орай никельдің электрохимиялық қасиеті СВА-ІБМ потенциостатында анодты, катодты және анодты-катодты, катодты-анодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисық түсіру әдісі бойынша жүргізілді. Негізгі поляризациялық қисықтар потенциалдың 10 мВ/с өзгеру сызықтық жылдамдығында түсірілді, ал полярограммаларды жазу – Н 307/1 маркалы, қос координатты өзі жазатын планшетті потенциометрде іске асырылды.

Салыстырмалы электрод ретінде күмісхлор электроды ($E=+0,203$ В) көмекші электрод ретінде платина электроды қолданылды. Зерттеу жұмыстарын тұрақты температурада жүргізу үшін ІТЖ-0-03 маркалы термостатпен жабдықталған арнайы ЯСЭ-2 маркалы электрохимиялық ұяшығы пайдаланылды.

Поляризациялық қисық беттік ауданы $0,01$ см² никель электродында түсірілді. Поляризациялық қисықтарды түсіру алдында электродтарды әрдайым зімпара (наждак) қағазымен тазалап, дистилденген сумен шайып, сүзгі қағазымен сүртіліп отырды.

Электродтардағы жүретін үрдістердің механизмін терең түсіну мақсатында 1 моль/л тұз қышқылы ерітіндісінде поляризациялық қисықтар циклді режимде түсірілді (1-сурет, 2-қисық). Катод-анод циклді вольтамперлік қисығында катод потенциалдары бағытында тек сутегі иондарының тотықсыздану тоғы байқалады. Өте майда сутек газдары түйіршіктерінің түзіліп электрод бетінен бөлініп жатуы токтың тербеліп тұруы-на мүмкіншілік туғызады. Никель электродының потенциалы анод бағытына қарай ығысқанда, «плюс» $0,1 \dots 0,2$ В потенциалдарында металдың тотығу тоғы байқалады:



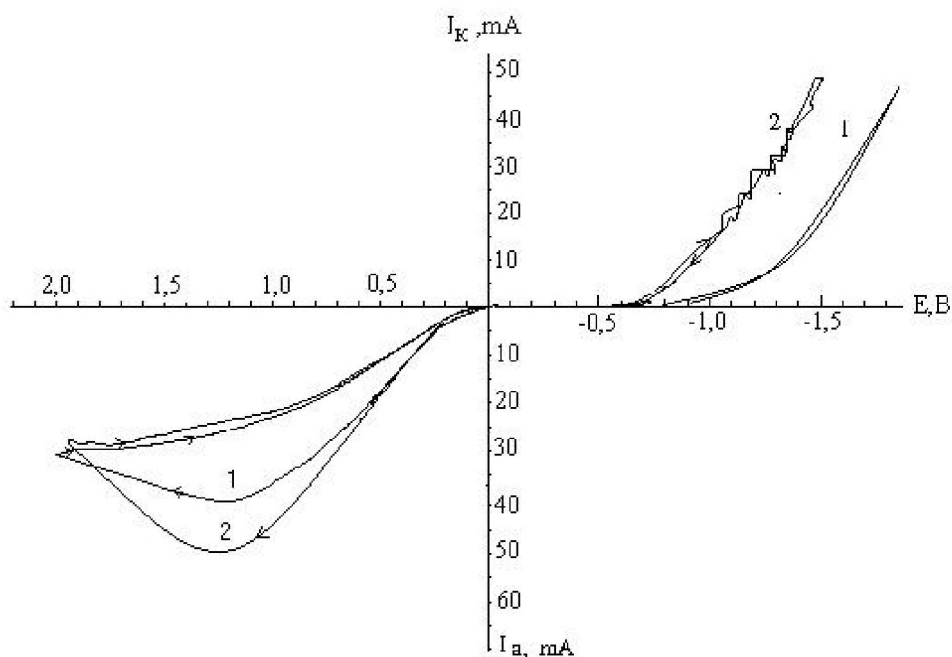
Ерітіндіге өткен никель иондары хлор иондарымен әрекеттесіп, никель (II) хлориді түзіледі:



Потенциалдың «плюс» $1,1-1,2$ В мәндерінен бастап никель электродының біршама пассив-телуі байқалады.

Циклді анод-катод потенциодинамикалық поляризациялық қисықта (1-сурет, 1-қисық) негізгі үрдістер қайталанатын. «Плюс» $2,0$ В және одан да жоғары потенциалдарда оттегінің немесе хлордың бөліну тоқтары полярограммада тіркелмейді, электродтың пассивациялануы байқалады.

Никель электродындағы катод-анод және анод-катод циклді поляризациялық қисықтарына назар аударатын болсақ, сутегі иондары циклді анод-катод полярограммасында жоғары аса кернеулікпен тотықсызданады. Бұл құбылысты никель электроды анод потенциалдарында болған кездегі электрод бетінде түзілген металл тотықтарының түзілуімен



1-сурет. Никель электродының 1 моль/л тұз қышқылы ерітіндісіндегі анод-катод (1) және катод-анод (2) цикліді поляризациялық қисықтары

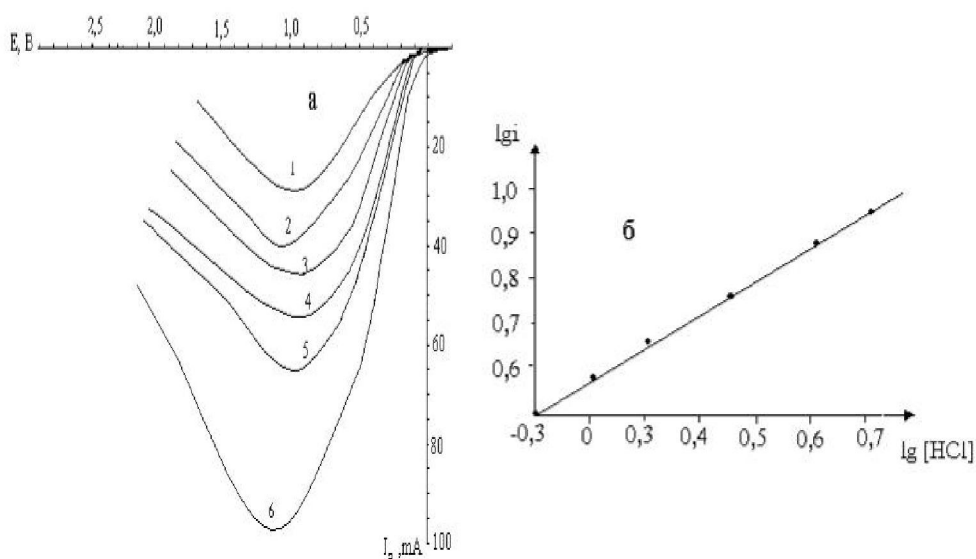
түсіндіруге болады. Катод-анод поляризациялық қисықта, сутегі иондары таза никель электродының бетінде тотықсызданады.

Зерттеу нәтижелері бойынша никельдің тотығуының жылдамдығы тұз қышқылы концентрациясына тәуелді екені анықталды. Қышқыл концентрациясын арттырған сайын никельдің еруінің максимум тоғының мәні жоғарылайды (2-сурет).

Мұнда, хлор иондарының анод бетінде сорб-

циялануы, оттегінің адсорбциясын азайтып, пассивацияны жойып қана қоймай, никель иондарының ерітіндіге өту мүмкіншілігін жеңіл-детеді [3-4]. Тәжірибе мәліметтері негізінде $\lg[\text{HCl}]$ - $\lg i$ координатасында түсірілген тәуелділік бойынша есептелген реакция реті 0,91 шамасын құрайды.

Никель электродында потенциал берілу жылдамдығын 5-100 мВ/с аралығында өзгерте отырып, металдың анодтық тотығу полярограммалары түсірілді (3-сурет). Потенциал берілу жылдамдығының арту-



2-сурет. Тұз қышқылының әртүрлі концентрацияларында түсірілген никель электродының анодты поляризациялық қисықтары (а) және қышқыл концентрациясы мен шектелген ток биіктігі логарифмдерінің тәуелділігі (б): $[\text{HCl}]$, моль/л: 1-0,5; 2-1,0; 3-2,0; 4-3,0; 5-4,0; 6-5,0

ымен тотығу ток максимумының шамасы жоғарылайды. Мұндай потенциал берілу жылдамдығы мен шектелген ток мөлшері арасындағы байланыстың пропорционалды түрде өсуі, никельдің еруінің диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Осы поляризациялық қисықты Галюс әдістемесі бойынша [5] өңдеу негізінде никель иондарының тасымалдану саны (a_n) және диффузия (D) коэффициенті анықталды. Потенциал берілудің сызықты жылдамдығындағы электрохимиялық поляризация үшін поляризациялық қисық Рендлс-Шевчик теңдеуімен сипатталады:

$$I = a_n F A C^0 Db(bt), \text{ мұнда } b = a_n FV/RT \quad (3)$$

Мұнда, A – электрод ауданы, a_n – тасымалдау саны, D – деполяризатордың диффузиялық коэффициенті, $\text{см}^2/\text{с}$; V – потенциал берілу жылдамдығы, $\text{В}/\text{с}$; RT – газ тұрақтысы және Кельвин шкаласы бойынша температура, t – уақыт сағ., (bt) потенциал функциясы.

25° кезіндегі ток биіктігінің теңдеуі келесі тәуелділікпен өрнектеледі:

$$I = 3,0 \cdot 10^5 \cdot a_n (a_n)^{1/2} \cdot AD^{1/2} \cdot V^{1/2} \cdot C^0 \quad (4)$$

3 және 4 – теңдеулерден көрініп тұрғандай, ток биіктігі – диффузия коэффициенті мен потенциал берілу жылдамдығының квадратты түбіріне пропорционал. Никольсон мен Шейн теориялық түрде есептеген (bt) функциясының потенциалға тәуелділігі (потенциал мәнін қою арқылы ток биіктігін анықтайды), толқын потенциалын (E_n) берілу жылдамдығы бойынша анықтауға мүмкіндік береді [6]:

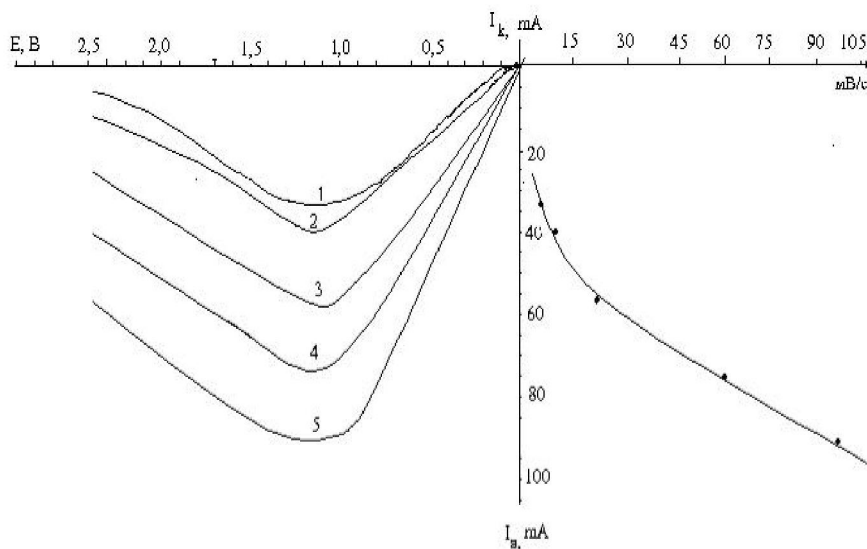
$$E_n = E^0 - R [0,78 - \ln K + \ln Db] / a_n F = P - RT \ln V / 2a_n F = a + b \ln V \quad (5)$$

Яғни, ол потенциал берілу жылдамдығының логарифміне пропорционал. Сонымен, жоғарыда келтірілген теңдеулер көмегімен поляризациялық қисықтарды өңдеу, никель иондарының тасымалдау (a_n) санын, диффузия (D) коэффициентін анықтауға мүмкіндік береді.

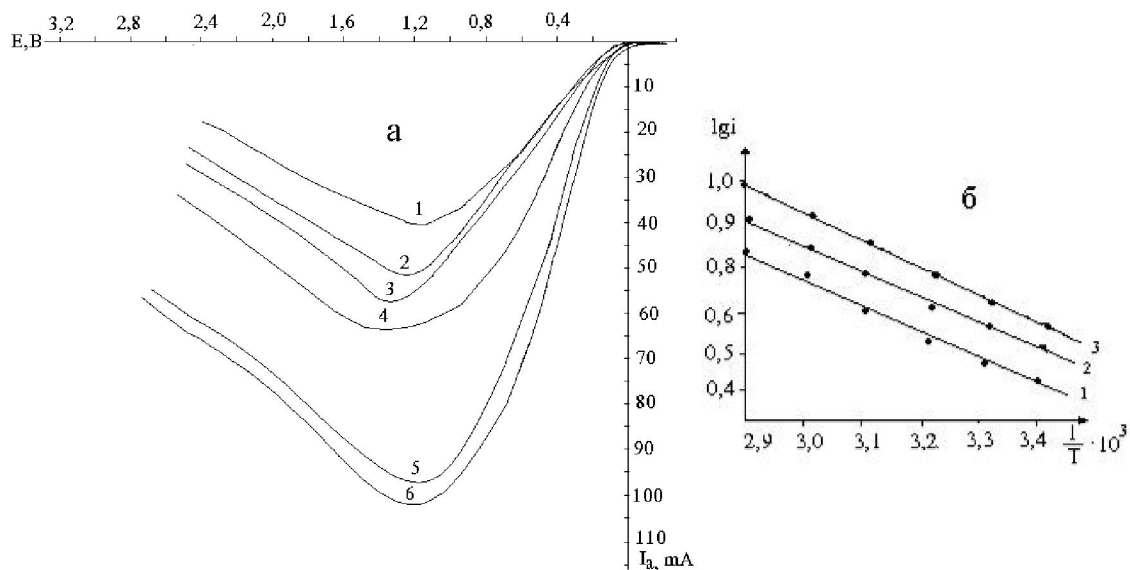
$E - \ln V$ тәуелділігінен кіші квадраттар тәсілімен «a» және «b» коэффициенттері анықталады, бұл жерде соңғысы $RT/(2a_n F)$ -ке тең. Осы алынған мәнінен тасымалдау саны a_n есептеледі. Бұрыштық коэффициенттен (4)-теңдеуге a_n мәнін қоя отырып, диффузия коэффициентінің мәні анықталады.

Сонымен никель иондарының есептелген тасымалдау санының (a_n), диффузия коэффициентінің мәндері: (a_n)= $3,7 \cdot 10^{-2}$, $D=2,59 \text{ см}^2/\text{с}$ құрады.

Зерттеу жұмыстарымызда никельдің тотығуына температураның әсері де қарастырылды (4-сурет). Мұнда ерітінді температурасы жоғарылаған сайын шектік токтың биіктігі артады (4-сурет а). Сонымен қатар, ерітінді температурасына тотығу тогы мәнінің логарифмінің тәуелділігі $\lg i - 1/T \cdot 10^3$ түзу сызықты кескінді көрсетеді (5-сурет б). Мұны электролит температурасын жоғарылатқан сайын никель иондарының түзілуінің жылдамдығы елеулі түрде артатындығымен түсіндіруге болады [7]. Температуралы-кинетикалық әдіспен анықталған белсендіру энергиясының мәні – $DE_1=0,8 \text{ В}$ үшін $24,3 \text{ кДж/моль}$, $2 - DE_2=1,0 \text{ В}$ үшін $27,1 \text{ кДж/моль}$, $3 - DE_3=1,2 \text{ В}$ үшін $29,4 \text{ кДж/моль}$, ал



3-сурет. Потенциалдың әртүрлі жылдамдыққа өзгеруіне байланысты никель электродында түсірілген анодтық поляризациялық қисықтар (мВ/с): 1–5; 2–10; 3–20; 4–50; 5–100; 6–200



4-сурет. Өртүрлі ерітінді температурасындағы ($t, ^\circ C$: 1–20; 2–30; 3–40; 4–50; 5–60; 6–70.) никель электродының потенциалодинамикалық анодтық поляризациялық қисықтары (а) және ерітінді температурасы мен металдың тотығу тоғы биіктігі логарифмінің тәуелділігі(б): 1 – $DE_1=0,8 V$, 2 – $DE_2=1,0 V$, 3 – $DE_3=1,2 V$

орта мәні 26,9 кДж/моль шаманы құрады. Бұл жүріп жатқан электрохимиялық реакцияның диффузиялық-кинетикалық режимде жүретіндігін көрсетеді.

Қорыта келгенде, алғаш рет потенциалодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру нәтижесінде никельдің еру үрдісіне электролит концентрациясының, потенциал берілу жылдамдығының және ерітінді температурасының әсерлері қарастырылды.

Тұз қышқылы ерітіндісінде никель электродының анодты тотығу кезіндегі металл иондарының түзілу реакция реті және белсендіру энергиясы, сондай-ақ, тасымалдау санының (a_n) және диффузия коэффициенттерінің (D) мәндері есептелінді. Тұз қышқылы концентрациясы мен ерітінді температурасын жоғарылату – шектік токтың биіктігін арттыратындығын көрсетті.

ӘДЕБИЕТ

1. Шульгин Л.П. Химия, химическая технология и металлургия редких элементов. Апатиты: КОФАН, 1982. С.114-125.
2. Пат. 2189402 Россия, МПК С 25 С 1/06, С 22 В 34/36. Способ переработки отходов твердых сплавов/ М.И.Алкацев, В.Р. Гурьев. Оpubл. 20.09.02.
3. Хайфец В.А., Грань Т.В. Электролиз никеля. М.: Металлургия, 1975. 333с.
4. Брюквин В.А., Винецкая Т.Н., Макаренкова Т.А. Ис-

следование гидроэлектрохимического поведения сульфидов никеля и меди в сернокислых растворах под действием переменного электрического тока // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 59-62.

5. Галлос З. Теоретические основы электрохимического анализа. М., 1974. 552с.

6. Nicolson K.S., Shain I. Calculation of chomovoltamperemeteris measuring // Anal. Chem. V.36. 1964. P.706-708.

7. Баймаков Ю.В., Евланников Л.М. Металлургия цветных металлов. М.: Металлургиздат, 1951. 376 с.

Резюме

Изучено анодное и катодное поведение никелевого электрода в солянокислом растворе методом снятия циклических потенциалодинамических поляризационных кривых при различных скорости развертки потенциала, концентрации соляной кислоты и температуры раствора.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК, г. Алматы

Поступила 17.03.2006г.