

*ЕРНАЗАРОВА А.Ж., БАЕШОВ Ә.Б., ИВАНОВ Н.С.,
ӘБДУАЛИЕВА У.А., ҚОҢЫРБАЕВ А.Е., ЖҰРЫНОВ М.Ж.*

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы қ.)

МЫСТЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫ МЫС (II) ХЛОРИДІ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІН ПОТЕНЦИОДИНАМИКАЛЫҚ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛЫҚ ҚИСЫҚТАРЫН ТҮСІРУ АРҚЫЛЫ ЗЕРТТЕУ

Аннотация

Жұмыста тұз қышқылы ерітіндісінде мыс электродының электрохимиялық қасиеті потенциодинамикалық әдіспен жүйелі түрде зерттелінді. Мыс (II) иондарының қышқылды хлоридті ерітінділердегі катодты тотықсыздану механизмдері қарастырылды. Мыс иондарының электрохимиялық қасиетіне ерітінділер концентрациясының, потенциал берілу жылдамдығының, температураның әсерлері қарастырылды.

Кілт сөздер: мыс (II) хлориді, тотықсыздану реакциясы, потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар, электрод.

Ключевые слова: хлорид меди (II), реакция восстановления, потенциодинамические поляризационные кривые, электрод.

Key words: Copper chloride (II), reduction reaction, potenciodinamichal polarizing curves, electrode.

Экологиялық зиянды заттарды залалсыздандыратын әртүрлі технологиялық үрдістерді дамыту және олардың жаңа жолдарын қарастыру – бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі. Кейінгі кезде экологиялық таза және қалдықсыз өнім алудың жаңа технологиясын жасауда электрохимиялық әдістер маңызды орын алаады деген тұжырымдар орын алуда. Қышқыл ортада, электродта өтетін электрохимиялық үрдістер күрделі реакциялар жиынтығынан тұрады. Олардың механизмі электрод әлеуетіне, ток тығыздығына және басқа да факторларға тәуелді. Әдеби деректерге [1-6] сүйенсек, мыстың тотығу-тотықсыздану реакциялары сатылы түрде жүретіндігі көрсетілген.

Зерттеу нысанасы және әдістемесі

Осыған орай мыстың электрохимиялық қасиеті потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі бойынша зерттелді. Негізгі поляризациялық қисықтар әлеуеттің 50–250 мВ/с сызықтық өзгеру жылдамдығында түсірілді.

Салыстырмалы электрод ретінде күмісхлорлы ($E=+0,203\text{В}$), көмекші электрод ретінде платина электроды қолданылып, әлеуеттің мәні күмісхлорлы электродына салыстырылып келтірілді. Зерттеулерде электрод материалы ретінде шыны-графит электроды қолданылды. Электролит ретінде әртүрлі концентрациялы мыс сульфаты, күкірт қышқылы, тұз қышқылы және натрий хлоридінің сулы ерітінділері қолданылды.

Эксперименттік бөлім

Мыстың потенциодинамикалық поляризациялық қисықтары термостатталған шыны ұяшығында (ЯЭС-2) компьютерге жалғанған IPC-Pro MF (шығарылған мерзімі 2009 ж.) потенциостатында түсірілді.

Алынған нәтижелер және талқылау

Жұмыстың негізгі мақсаты – тұз қышқылы ерітінділерінде мыстың электрохимиялық қасиеті анодты-катодты және катодты-анодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарын түсіру негізінде электродта жүретін реакциялардың механизмін анықтау.

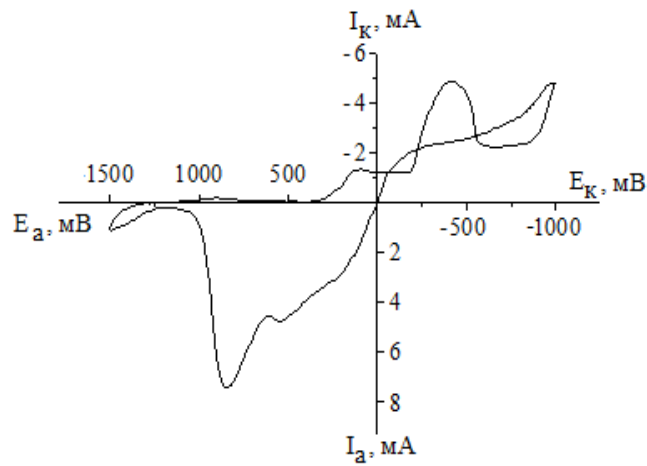
Құрамында мыс (II) иондары бар тұз қышқылы ерітіндісінде шыны- көмір электродында катодты-анодты циклді, поляризациялық қисықтар түсірілді (1-сурет). Шыны-графит электродында катод-анод циклді поляризациялық қисығын түсіру кезінде, әлеует мәнін катод бағытына қарай ығыстырғанда, вольтамперограммада екі толқын (+100 мВ және - 480 мВ) байқалады. Бұл ток максимумдары, мыс (II) иондарының сатылы түрде тотықсызданатындығын көрсетеді:



Ал «минус» 900 мВ шамасында сутегі иондарының тотықсыздану тоғы тіркелді. Әлеуетті катодтан анод бағытына қарай ығыстырғанда катодта түзілген мыстың сатылы түрде тотығуы байқалады. Әлеует минус 1500 мВ кезінде полярограммада хлор иондарының тотығу тоғы тіркеледі.

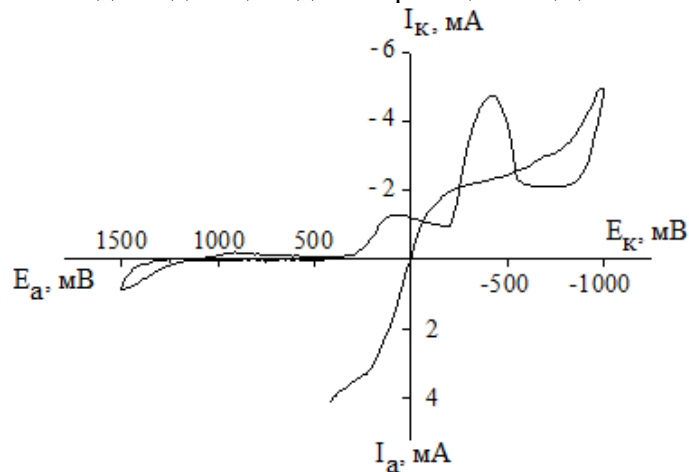
Шыны-графит электродында анод-катод циклді поляризациялық қисықты түсіру кезінде, потенциалды анод бағытына қарай ығыстырғанда, вольтамперограммада тек «плюс» 1500 мВ потенциалдар аумағында хлор-иондарының тотығу тоғы тіркеледі (2-сурет). Ал әлеует мәнін катод бағытына қарай ығыстырғанда ерітіндідегі мыс (II) иондарының сатылы тотықсыздануы, екі толқын түрінде вольтамперограммдан байқауға болады.

Әлеует берілу жылдамдығы 50-250 мВ/с интервал аралығында, мыс (II) иондарының катодты тотықсыздану қисықтары шыны-графит электродында түсірілді. 3-суреттегі тәуелділіктен көрініп тұрғандай, әлеует берілу жылдамдығы мен ток мөлшері арасындағы байланыс пропорционалды түрде өсетіндігі көрсетілді. Осы жерде, 50 мВ/с-та бірінші және екінші толқындардың токтары сәйкесінше 0,9 мА және 4,2 мА болса, 250 мВ/с-та олардың мәні сәйкесінше 1,4 мА және 7,2 мА-ге тең.



$t = 25^{\circ}\text{C}$, $V = 100\text{mV/c}$

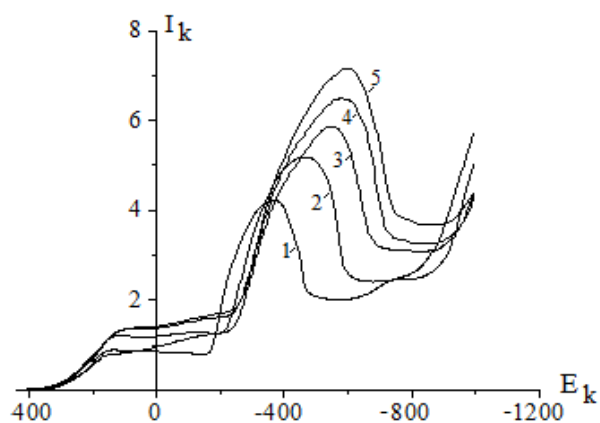
1-сурет. 0,025 М тұз қышқылы және 0,25 М мыс (II) ионы бар ерітіндісінде шыны-графит электродында түсірілген катод-анодты циклді поляризациялық қисығы



$t = 25^{\circ}\text{C}$, $V = 100\text{mV/c}$

2-сурет. 0,025 М тұз қышқылы және 0,25 М мыс (II) иондары бар ерітінді қатысындағы анод-катодты циклді поляризациялық қисығы

Бұл мыс (II) иондарының тотықсыздануының диффузиялық режимде жүретіндігін көрсетеді. Әлеует беру жылдамдығы өскен сайын толқындардың пайда болу әлеуеттерінің теріс мәндер аумағына қарай жылжуы байқалады.



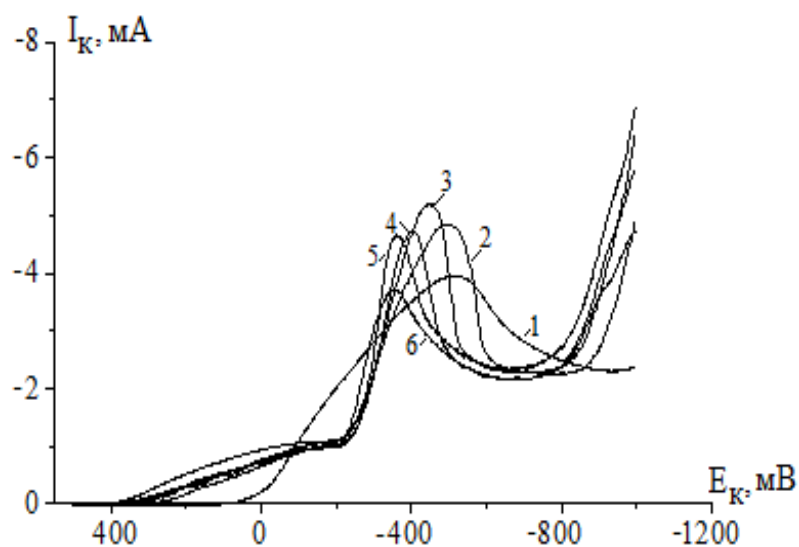
1-50 мВ/с; 2-100 мВ/с; 3-150 мВ/с; 4-200 мВ/с; 5-250 мВ/с

$\text{HCl} = 0,025\text{M}$, $\text{Cu(II)} = 0,25\text{M}$, $t = 25^\circ\text{C}$

3-сурет. Әлеует берілу жылдамдығы өзгеруінің мыстың тотықсыздану максимум тоғы мәндеріне әсері

Одан әрі, ерітіндідегі хлорид-иондарының мыстың тотықсыздану үрдісіне әсерін зерттеу мақсатында, құрамында $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,3\text{ M CuSO}_4$ және концентрациясы $0,0$ -ден $1,5$ -ға дейін өзгертіліп отырған NaCl ерітіндісінің әсері зерттелді (4-сурет). Хлорид-иондары концентрациясының 1 M -дан 3 M -ға дейін өсуі алғашқыда мыстың (II) тотықсыздануының екінші максимум тоғы мәнін өсіріп (4 mA -ден 5 mA -ге дейін), онан соң төмендейтіндігі ($3,7\text{ mA}$) көрсетілді. Cl^- -иондарының концентрациясы жоғарылаған сайын максимумдардың әлеуеттері оң жаққа қарай, яғни -510 mV -тан -355 mV -ге дейін ығысатындығы көрсетілді. Ерітіндіде Cl^- -иондары болмағанда бірінші толқын байқалмайды.

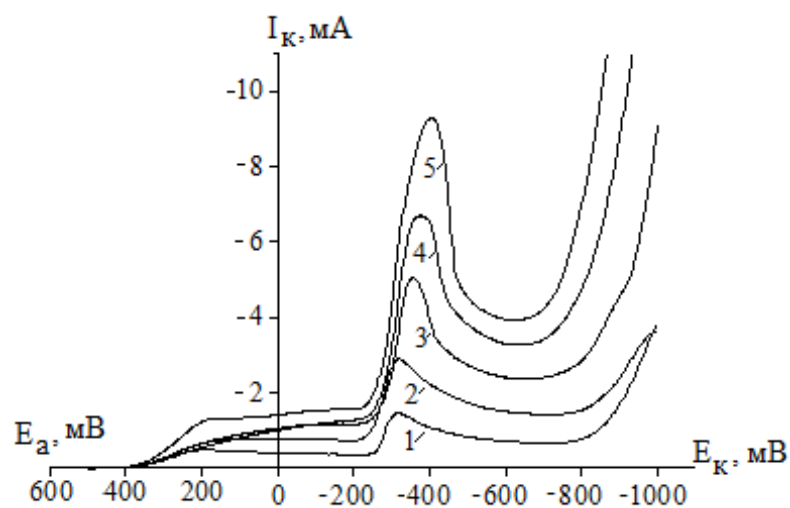
Сондай-ақ $0,1\text{M}$, $1,2\text{ M NaCl}$ және CuSO_4 ерітіндісінде мыс ионының әртүрлі концентрацияларында, катодты поляризациялық қисықтары түсірілді (5-сурет). Концентрацияның жоғарылауымен максимум тоғының өсуі байқалады.



$C(\text{Cu})$: 1- 0,0; 2- 0,3; 3- 0,6; 4- 0,9; 5- 1,2; 6- 1,5M

$V = 100 \text{ мВ/с}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

4-сурет. 0,05 M H_2SO_4 және 0,3 M CuSO_4 ерітінділеріндегі мыс (II) иондарының катодты тотықсызданған поляризациялық қисықтары

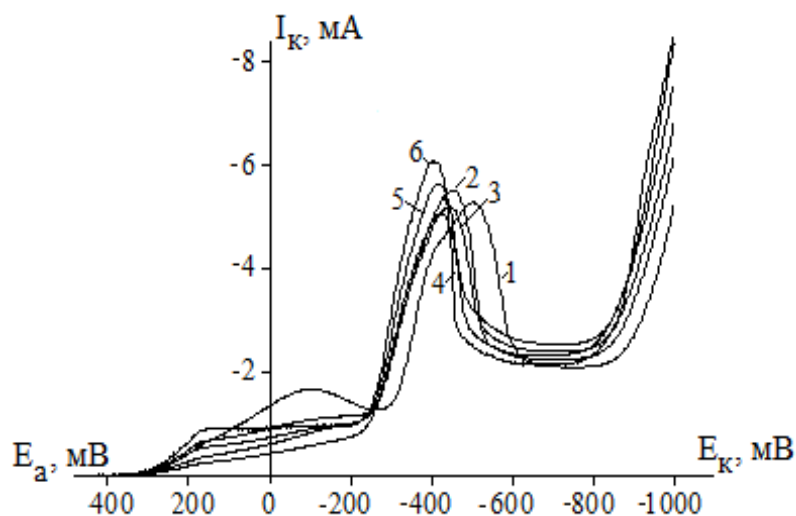


Cu(II) : 1- 0,1; 2- 0,2; 3- 0,3; 4-0,4; 5- 0,5M

$V = 100\text{мВ}$, $t = 25^\circ\text{C}$

5-сурет. 0,1 M HCl және 1,2 M NaCl ерітінділерінде, мыс (II) ионының әртүрлі концентрациясындағы катодты поляризациялық қисықтар

Келесі зерттеулер негізінде күкірт қышқылы ерітіндісінің 0-0,5M концентрацияларында, мыстың тотықсыздануының бірінші максимум тоғы 0,24-0,9 мА аралығында байқалады, ал екінші максимум тоғы – 5-6 мА (6-сурет).



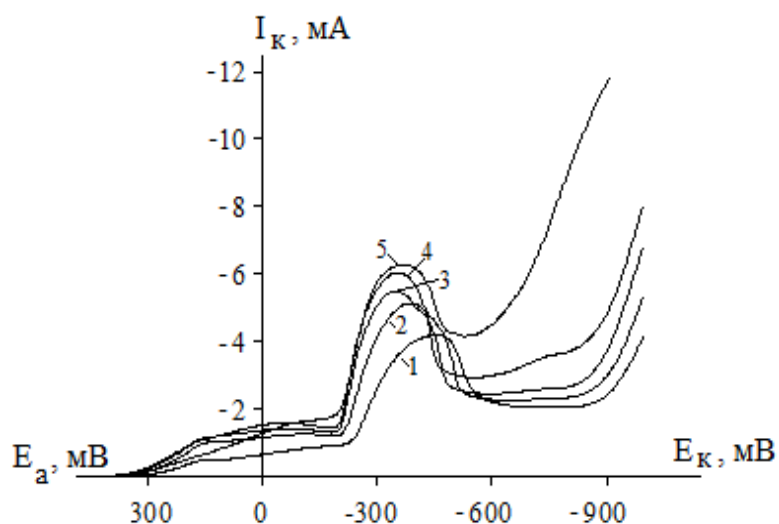
C (H₂SO₄): 1- 0,0; 2- 0,2; 3- 0,4; 4- 0,6; 5- 0,8; 6- 1,0M

V = 100mB/c, t = 25 °C

6-сурет. Күкірт қышқылы концентрациясының (0,3M CuSO₄ және 0,6 M NaCl) мыстың катодты тотықсыздануына әсері

Сонымен қатар төменгі максимум тоғы күкірт қышқылының 0,2-0,3 M концентрациясымен сәйкес келетіндігі анықталды.

Әрі қарай, мыстың электрохимиялық тотықсыздануы температураның 20-60 °C аралығында зерттелді. 7-суреттен көрініп тұрғандай, температураның жоғарылауы мыс тотықсыздануының максимум тоғының жоғарылауына алып келеді. Бұл жағдайда 20 °C кезінде бірінші максимумдың жоғарғы ток шегі – 0,45 мА тең, ал екінші максимумдың ток шегі – 4,2 мА, ал температураның 60 °C сәйкесінше ток шегі – 1,6 мА және 6,3 мА тең.



1-20 °C; 2- 30 °C; 3- 40 °C; 4- 50 °C; 5- 60 °C

$V = 100 \text{ мВ/с}$, $t = 25 \text{ °C}$

7-сурет. 0,025 М НСІ және 0,25 М CuSO_4 ерітіндісіндегі әртүрлі температурадағы мыстың катодты поляризациялық қисықтары

Қорыта айтқанда, бұл жұмыста мыс иондарының электрохимиялық тотықсыздануына: әлеует берілу жылдамдығы, қышқыл концентрациясы, мыс пен хлор-иондарының, температура әсерлері қарастырылды. Әлеует берілу жылдамдығы, мыс-иондары және температура жоғарылаған сайын мыс иондарының тотықсыздану тоғының өсетіндігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Баешов А., Макаров Г.В., Букетов Е.А. О механизме ионизации меди в системе $\text{Cu}^0 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ // В сб. ХМИ АН КазССР, Алма-ата. Наука, 1974. - С.9-12.
- 2 Астахов Р.К., Красиков Б.С. К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых электролитах. Ж.прикл. химии, 1971, №2, с.363-370.
- 3 Milan M. Antonijevic, Snežana M. Milic, Marija B. Petrovic. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles. // Corrosion Science, 2009, V51, P. 1228–1237.
- 4 H.P. Lee, K. Nobe, A.J. Pearlstein. Film formation and current oscillations in the electrodisolution of Cu in acidic chloride media // J. Electrochem. Soc., 1985, V132, P. 1031-1037.
- 5 H.P. Lee, K. Nobe. Kinetics and mechanisms of Cu-electrodisolution in chloride Media // J. Electrochem. Soc., 1986, V133, P. 2035-2043.

6 G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review // *Corrosion Science*, 2004, V46, P. 109–135.

REFERENCES

1 Bayeshov A.B., Makarov G. B., Buketov E. A. *In sb. HMI AN KazSSR*, Alma-ata. Nauka, **1974**,-P.9-12 (in Russ.).

2 Astahov R. K., Krasikov B. S. *J. pricl. chemistry*, **1971**, № 2, p. 363-370 (in Russ).

3 Milan M. Antonijevic, Snežana M. Milic, Marija B. Petrovic. *Corrosion Science*, **2009**, V51, P. 1228–1237 (in English).

4 H.P. Lee, K. Nobe, A.J. Pearlstein. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, V132, P. 1031-1037 (in English).

5 H.P. Lee, K. Nobe. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, V133, P. 2035-2043 (in English).

6 G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh. *Corrosion Science*, **2004**, V46, P. 109–135 (in English).

Резюме

А.Ж. Ерназарова, А.Б. Баешов, Н.С. Иванов, У.А. Абдувалиева, А.Е. Конурбаев, М.Ж. Журинов

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г.Алматы) **на каз язык**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ В КИСЛОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА МЕДИ (II) МЕТОДОМ СНЯТИЯ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

В работе потенциодинамическим методом систематически исследовано поведение меди в солянокислом электролите в широком диапазоне температур и в зависимости от различных условий среды. Исследован механизм катодного восстановления ионов меди (II) в кислой среде. Установлены особенности катодного восстановления ионов меди (II) с варьированием состава раствора и развертки накладываемого потенциала.

Ключевые слова: хлорид меди (II), реакция восстановления, потенциодинамические поляризационные кривые, электрод.

Summary

A.Zh. Ernazarova, A.B. Bayeshov, N.S. Ivanov, U.A. Abduvaliyeva, A.E. Konurbayev, M.Zh. Zhurinov

(Institute for organic Catalysis and electrochemistry. D.v.Sokolsky», Almaty)

RESEARCH ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF COPPER IN SOUR SOLUTION
OF CHLORIDE OF COPPER (II) THE REMOVAL METHOD THE
POTENTIAL DYNAMICAL
OF POLARIZING CURVES

In work as a potentiodynamic method the behavior of copper in muriatic electrolyte in the wide range of temperatures and depending on various conditions of the environment is systematically investigated. The mechanism of cathodic restoration of ions of copper (II) in the sour environment is investigated. Features of cathodic restoration of ions of copper (II) with a variation of composition of solution and development of the imposed potential are established.

Key words: Copper chloride (II), reduction reaction, potentiodynamic polarizing curves, electrode.

Поступила 03.04.2013 г.