

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 407 (2014), 8 – 15

**DEVELOPMENT OF CHEMICAL POWER SOURCES USING
GALVANIC COUPLE «IRON – IRON OXIDE (III)»
IN CHLORIDE SOLUTIONS (REPORT 1)**

A. B. Baeshov, Z. M. Mussina, U. A. Abduvaliyeva, A.E. Konurbaev, M. Zh. Zhurinov

JSC, D. V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

Key words: galvanic cells, Fe–Fe₂O₃ system, electromotive force (EMF), current of short circuit (CSC).

Abstract. The paper proposes a method for obtaining chemical current source in the application of galvanic couples «Fe–Fe₂O₃». The values of the electromotive force (EMF) and the short-circuit current (SCC), resulting from the use of a pair «Fe–Fe₂O₃». The studies were conducted in chloride solutions of two – and three ions. It was established that the maximum values of EMF and SCC produced using galvanic couples are 870–900 mV and 20–30 mA.

УДК 541.13

**ХЛОРИДТІ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ «ТЕМІР – ТЕМІР (ІІІ) ОКСИДІ»
ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЖҰБЫН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ
ХИМИЯЛЫҚ ТОК КӨЗІН ЖАСАУ (ХАБАРЛАМА 1)**

А. Б. Баешов, З. М. Мусина, У. А. Абдувалиева, А. Е. Қоңырбаев, М. Ж. Жұрынов

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

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

Аннотация. Мақалада «Fe–Fe₂O₃» жүйесінің гальваникалық жұбын қолдану арқылы химиялық ток көзін жасау ұсынылды. «Fe–Fe₂O₃» жүйесі арасында туындайтын электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және тізбектегі қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) мәні анықталды. Зерттеу жұмыстары темірдің екі және үш валентті хлоридті ерітінділерінде жүргізілді. Гальваникалық жүйенің арасында туындайтын ЭҚК пен ҚТТ максималды мәндері сәйкесінше – 870–900 mV және 20–30 mA аралықтарында болатындығы анықталды.

Химиялық ток көздері (ХТК) қазіргі заман техникасында және тұрмыста өте маңызды орын алады. Көптеген машиналар мен аппараттарды тұрақты электр станцияларымен қоректендіру қиын болғанда автономды электр энергиясымен қоректенуге мұқтаж болады. Осы кезде, электр энергиясының химиялық көздері әртүрлі аппараттар мен қондырғыларды жұмыс істеу үшін сенімді энергия көзі болып табылады [1–6].

Қазіргі таңда өндіріп жатқан химиялық ток көздерінің (ХТК) көптеген кемшіліктері бар, атап айтқанда түсті металдардың көп мөлшерде жұмсалуды, сонымен қатар экологияға кері әсерін тигізетін металдардың қолданылуы және көлем мен салмақ бірліктеріне шаққандағы энергияның төмен болуы [7–9]. Қазіргі кезде ХТК-нің көптеген түрлері бар, солардың ішінде сусыз электролиттен жасалған ток көздерін жиі қолданады. Олардың құрамында литий және басқа да белсенді металдар (қорғасын, кадмий, цинк, никель, марганец, сынап т.б.) кеңінен қолданылады [10–14]. Аталған металдар қоршаған ортаны ластайды, сөйтіп адам денсаулығына зиянын тигізумен қатар өсімдіктер мен жануарларға да кері әсерін тигізеді.

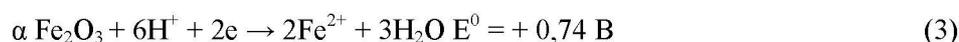
Көптеген экспериментальды жұмыстардың тәжірибелерін ескере отырып, ХТК жасау кезінде электрод материалына көп көңіл бөлінеді. Сонымен қатар, ХТК жасаудың қазіргі заманғы концепциясы бойынша үш негізгі критериялар ұсынылған, атап айтқанда құрылысына, технологиясына, материалына қарап ХТК-нің әрі қарай жұмыс істеуіне баға беріледі [13, 14].

Ұсынып отырған жұмысымызда темір және оның қосылыстарын қолдану арқылы ХТК жасау. Темір және оның қосылыстары экологиялық тұрғыдан қарағанда қоршаған ортаға қауіпсіз, әрі экономикалық жағынан да темір материалының бағасы арзан болуы [15–18], ХТК жасаудағы негізгі талаптардың бірі болып табылады. Сондықтан, темір қосылыстарының негізінде, энергия көзін жасау келешегі мол, бағыттардың бірі.

Темір электродын екі және үш валентті темір иондары бар тұз қышқылы ерітіндісіне салып поляризациялағанда, электрод бетінде төмендегідей тепе-теңдік орын алады:



Ал, темір (III) оксиді - электродында мынадай тепе-теңдік орын алуы мүмкін:

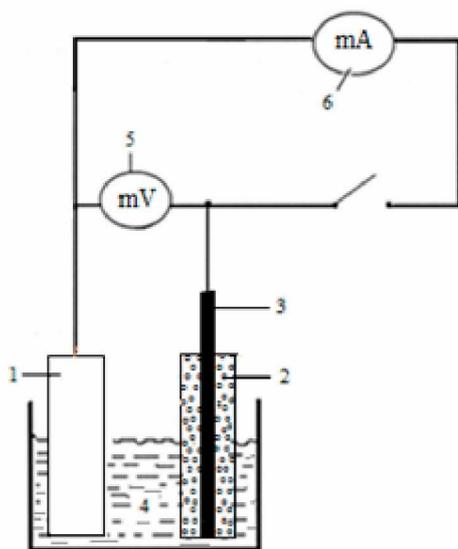


Теориялық тұрғыдан қарағанда (1) және (3) жартылай реакциялар нәтижесінде түзілетін ЭҚК максималды мәні 1180 мВ-қа тең болуы керек:

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

Тәжірибелер сыйымдылығы 100 мл электролизерде және электролит ретінде темірдің екі және үш иондарының қатысында жүргізілді. Зерттеу жұмысы бөлме температурасында, электрод кеңістіктері бөлінбеген шыны ыдыста іске асырылды. ХТК-нің теріс полюсі ретінде темір электроды пайдаланылды. Ал, оң полюсі қызметін химиялық таза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - гематит ұнтағы қолданылды.

Зерттеу жұмысын жүргізбестен бұрын, құрамында графит және Fe_2O_3 тұратын цилиндр пішіндес электрод дайындалды. Алдымен, Fe_2O_3 ұнтағын бірқалыпты размерге дейін ұсақтап аламыз. Содан кейін, диаметрі 1 мм болып келетін көп тетікті цилиндр пішінді ыдыстың ортасына графит электродын орнықтырып, жан-жағына Fe_2O_3 ұнтағын нығыздап салып, толтырылады. Бұл электрод гальваникалық элементтің оң полюсі қызметін атқарады. Тәжірибе 1-суретте көрсетілген қондырғы арқылы жүзеге асырылды.

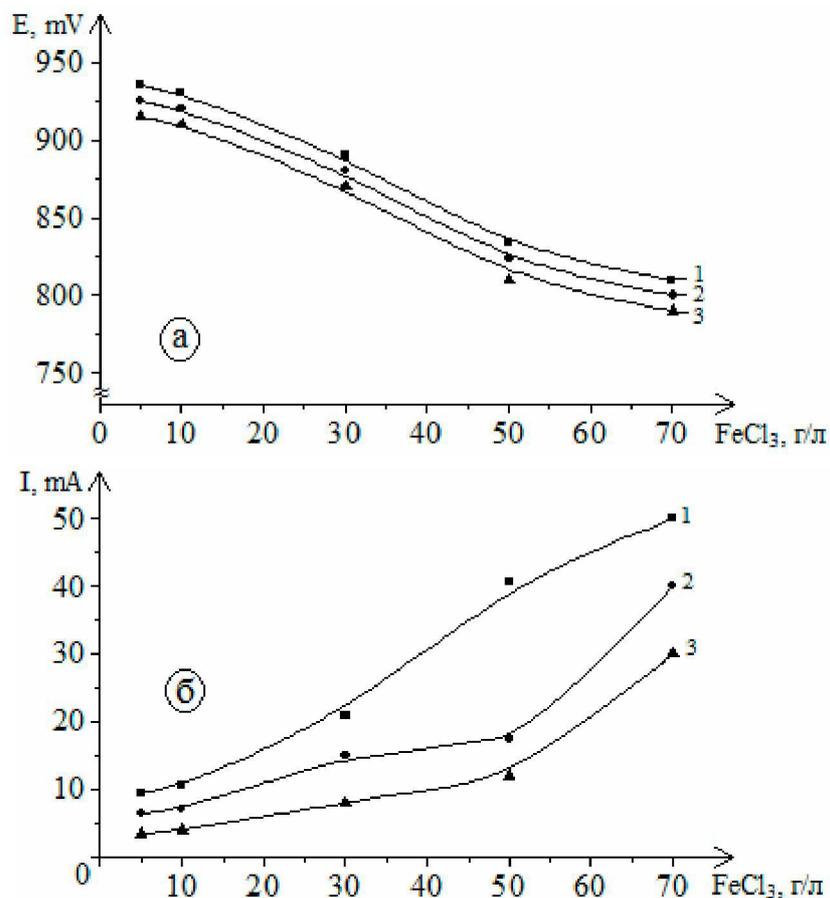


1-сурет – Fe және Fe_2O_3 жүйесіндегі электр тогының түзілу құбылыстарын зерттеуге арналған қондырғы:

1 – темір электроды; 2 – Fe_2O_3 ұнтағы; 3 – графит;
4 – ерітінді; 5 – милливольтметр; 6 – миллиамперметр

2-суретте, «Fe– Fe_2O_3 » гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күш (ЭҚК) пен қысқа тұйықталған ток (ҚТТ) мәндерінің Fe (III) иондары концентрациясының 5–70 г/л аралығындағы тәуелділігі қарастырылған. Зерттеу нәтижелері Fe (III) иондарының концентрациясының жоғарылауы ЭҚК мәнін төмендегенін, ал керісінше ҚТТ мәнін көтергендігін көрсетті. Яғни, темірдің үш

валентті ионының концентрациясының 5 г/л – болған кездегі мәні – 935 мВ құрап, ары қарай концентрациясы 70 г/л-ге артқан кезде 810 мВ көрсетті (2,а-сурет, 1-қисық). Ал ҚТТ мәні керісінше алғашында 9,5 мА-ден, 30 г/л-де 21 мА-ге дейін көтеріліп, максималді көрсеткіші 70 г/л жеткенде – 50 мА болатындығы анықталды (2,б-сурет, 1-қисық).

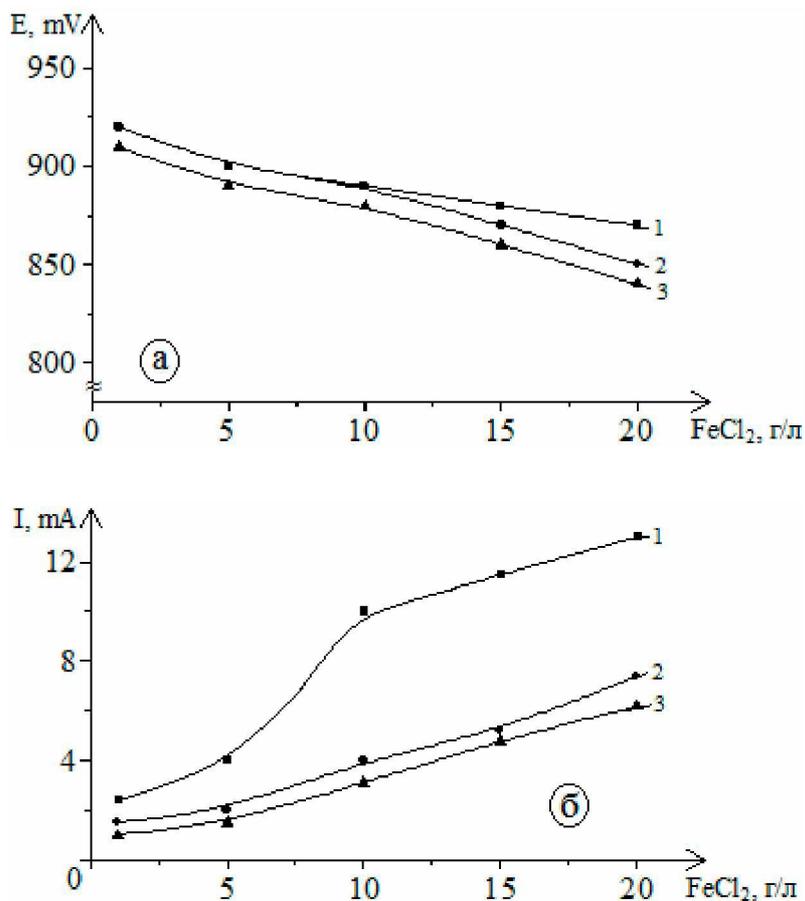


2-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мәндерінің Fe (III) иондарының концентрациясына тәуелділігі: (т, мин: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30)

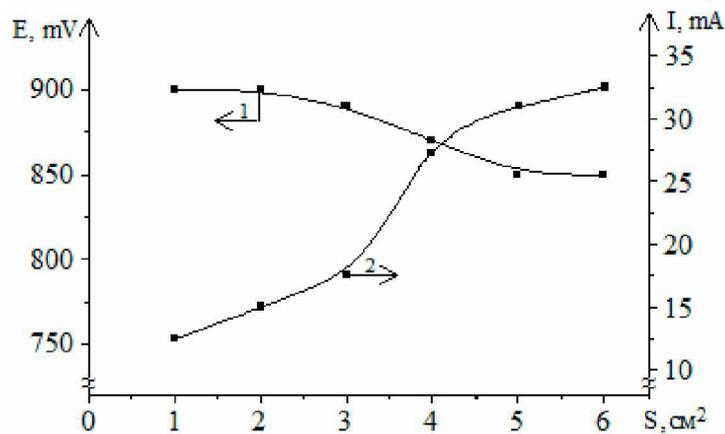
Зерттеу кезінде, ерітіндінің құрамындағы үш валентті темір ионының концентрациясы тұрақты болған кезде, екі валентті темір ионының ЭҚК пен ҚТТ мәндеріне әсері зерттелінді (3-сурет). Темірдің екі валентті иондарын 20 г/л-ге дейін көбейткен кезде, электродтар арасында туындайтын электр қозғаушы күш мәнінің оншалықты өзгермейтіндігін көрсетеді. Мәселен, темір (II) ионының концентрациясы 1–20 г/л аралығында ЭҚК мәні 880–920 мВ-ке дейін төмендеп (3,а-сурет, 1-қисық), ал ҚТТ мәні 3-тен 13 мА дейін өсетіні байқалды (3,б-сурет, 1-қисық).

Келесі 4-суретте темірдің екі және үш валентті иондары тұрақты болған кезде, ЭҚК пен ҚТТ мәндерінің Fe₂O₃ электродының ауданына тәуелділігі қарастырылған. Бұл тәжірибеде Fe₂O₃ электродының ауданын өсіру, электр қозғаушы күштің мәніне оншалықты әсерін тигізбейді, яғни 900 мВ-тан 850 мВ-қа дейін сәл төмендейтін болса, керісінше гальваникалық жұптағы тұйықталған токтың мәні мардымды жоғарылайтындығы байқалды. Электрод ауданын 6 см² дейін көбейткен кезде, тұйықталған токтың мәні екі еседей (33 мА) жоғарылайтындығы анықталды.

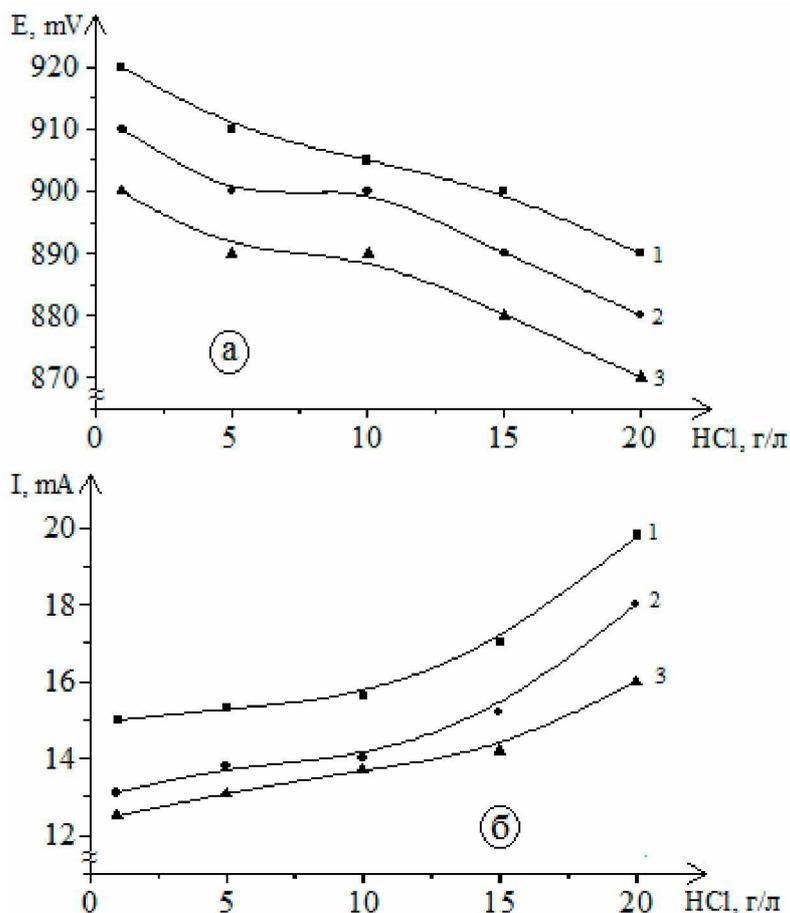
«Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен тұйықталған ток мәнінің 1–20 г/л аралығында алынған тұз қышқылының концентрациясына тәуелділігі қарастырылған. Зерттеу кезінде, электродтар арасында тотығу–тотықсыздану потенциалының нәтижесінде пайда болатын ЭҚК-тің мәні жоғары болуы үшін, ерітіндіге темірдің екі және үш валентті иондарының қатысында жүргізілді. Зерттеу нәтижесі бойынша ЭҚК ең жоғарғы мәні HCl концентрациясы 1 г/л-де – 910 мВ көрсетсе, 20 г/л-ге дейін жоғарылатқан кезде 880 мВ-қа төмендегенін (5,а-сурет, 1-қисық), ал ҚТТ 13 мА-ден 18 мА-ге дейін жоғарылағаны байқалды (5,б-сурет, 1-қисық).



3-сурет – «Fe- Fe_2O_3 » гальваникалық жұбындағы ЭҚК (а) пен ҚТТ (б) мәндеріне Fe (II) иондарының концентрациясының әсері: ($FeCl_3$ – 10 г/л; τ , мин: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30)



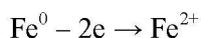
4-сурет – «Fe- Fe_2O_3 » гальваникалық жұбындағы ЭҚК (1) пен ҚТТ (2) мәндеріне Fe_2O_3 ауданына тәуелділігі: ($FeCl_2$ – 10 г/л, $FeCl_3$ – 10 г/л)



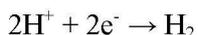
5-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (1) пен ҚТТ (2) мәндерінің тұз қышқылына тәуелділігі: (FeCl₂ – 10 г/л, FeCl₃ – 10 г/л)

Айта кету керек, ерітіндіде тұз қышқылының болуы «Fe-Fe₂O₃» системасында пайда болатын ЭҚК және ҚТТ мәндеріне айтарлықтай әсерін тигізбейтіндігіне көз жеткізуге болады.

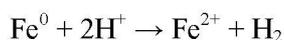
Зерттеу кезінде тұз қышқылының концентрациясын неғұрлым жоғарылатқан сайын, соғұрлым темірдің еру жылдамдығының артатындығы анықталды. Қолданылған гальваникалық жұптағы темір электродының стандарттық электродтық потенциалы теріс мәнге ие және Fe₂O₃ электродына қарағанда активті болып келеді. Қышқыл ортада темір электроды темірдің екі валентті ионына дейін тотығады:



Ерітіндідегі тұз қышқылының диссоциациялануы нәтижесінде пайда болған хлорид иондары көптеген металдардың коррозиясын жоғарылату үшін, активатор ретінде қызмет атқарады. Сонымен қатар, тұз қышқылының темір металында адсорбциялық қасиеті басым болуына байланысты, темір хлориді қосылысына дейін еру процесін жоғарылатуымен сипатталады. Ал катодтағы сутегі атомы электронды қосып алып бос сутегі түрінде бөлінеді:

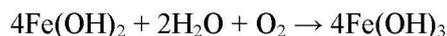


Бұл процесс темірдің одан әрі еруіне септігін тигізеді. Жоғарыда жазылған реакциялардың жалпы теңдеуін былай жазуға болады:

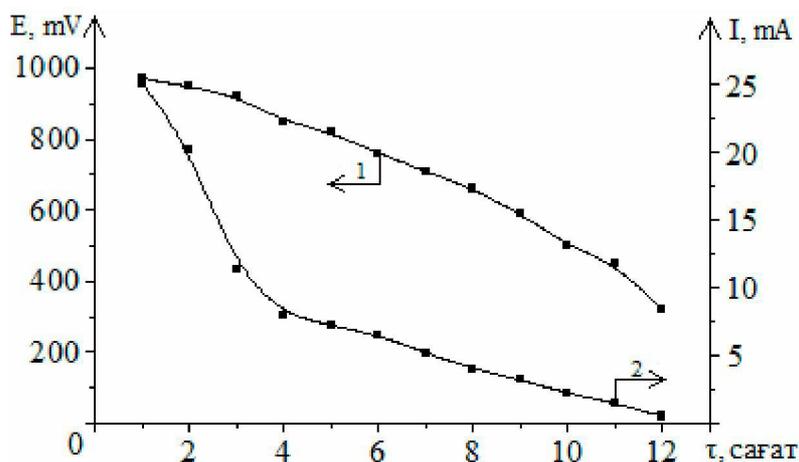


Қышқыл ерітіндіде темірдің еруін осылай түсіндіруге болады [19–20]. Бұл зерттеу нәтижелері қышқылды ортада ХТК жасау тиімсіз екендігі көрсетеді.

Темір хлориді гидролизге ұшырап аз еритін темір гидроксидіне – Fe(OH)₂ айналады, кейін атмосферадағы оттегінің қатысында темірдің үш валентті гидроксидіне – Fe(OH)₃ дейін тотығады:

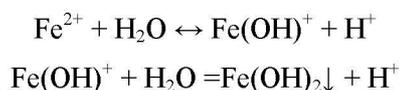


Келесі 6-суретте, темірдің екі және үш иондарының қатысында «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК пен ҚТТ мәндерінің уақытқа тәуелділігі (12 сағат ішінде) қарастырылған. Уақыт өзгерген сайын ЭҚК мәні алғашында 970 мВ құрап, ары қарай 6 сағатта 760 мВ болса, 12-сағатта 320 мВ дейін төмендегенін байқауға болады. Ал, тізбектен өткен токтың мәні де уақыт өте келе 25,1 мА-ден 0,5 мА дейін төмендегені анықталды.



6-сурет – «Fe-Fe₂O₃» гальваникалық жұбындағы ЭҚК (1) пен ҚТТ (2) мәндеріне уақыт өзгерісіне тәуелділігі: (FeCl₂ – 10 г/л, FeCl₃ – 10 г/л)

Зерттеу жұмысы тұз қышқылының қатысынсыз жүргізілді, ортаның рН 7-ден төмендеу болды. Ерітінді әлсіз негіз және күшті қышқылдан тұрғандықтан гидролиз процесіне тез ұшырайды, нәтижесінде ерітіндіде темірдің негізгі тұздары – Fe(OH)Cl₂, Fe(OH)₂Cl, Fe(OH)Cl пайда болады және Н⁺ иондары болғандықтан, орта қышқыл реакцияны көрсетеді:



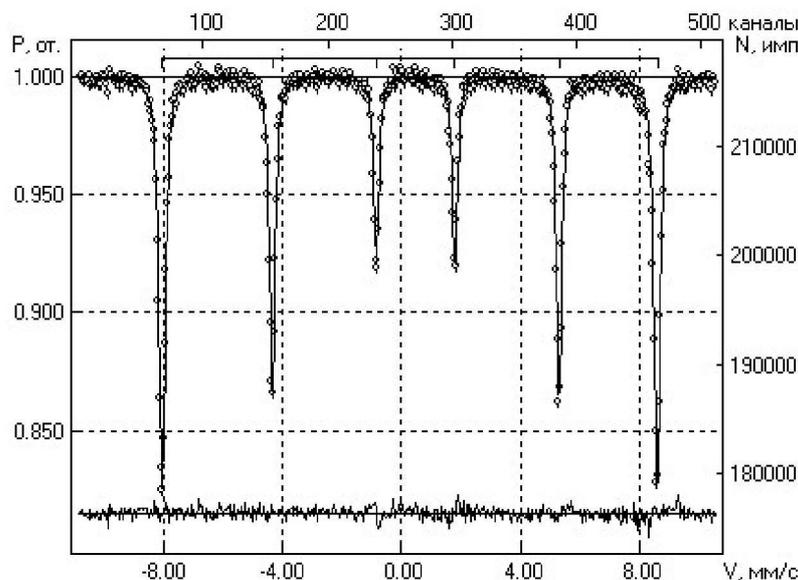
Ерітіндідегі темір тұздарының гидролизі қайтымсыз реакция болғандықтан уақыт өте келе шыны ыдыстың түбіне темір гидроксидінің Fe(OH)₂ тұнбасы пайда болады. Одан кейін атмосферадағы оттегінің қатысында темірдің үш валентті гидроксидіне – Fe(OH)₃ дейін тотығып, осы қосылыс қоңыр татқа айналады:



Мессбауэр спектроскопиясы көмегімен темір қосылыстарының валенттілік күйі мен кристалдық құрылымы жайлы толық мағлұмат алынады [19]. Біздің жұмысымызда темірдің екі және үш валентті иондарының ерітіндісінде 12 сағат арасында қойылған эксперименттен кейін (6-сурет) Fe₂O₃ ұнтағына мессбауэр спектроскопиясы (ms1104Em) әдісімен сараптама жасалды. Сараптама нәтижесі бойынша изомерлік жылжу (Is, мм/с) – 0,38, квадрупольді ыдырау (Qs, мм/с) – (-0,21) мәндерін көрсетіп, осының негізінде темірдің (III) оксиді – α-Fe₂O₃ екенін дәлелдеді (7-сурет).

Алынған қосылысты Мессбауэрлік спектроскопия әдісімен анықтау нәтижесі

Үлгі	Is, мм/с	Qs, мм/с	S* отн., %	Үлгінің формуласы
	0,38	-0,21	100	α-Fe ₂ O ₃



7 – сурет. α – Fe_2O_3 (гематит) ұнтағының Мессбауэр спектроскопиясы

Қорыта айтқанда, темір қосылыстарының негізінде энергия көзін жасаудың келешегі мол. Бұл зерттеу жұмысында « $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ » гальваникалық жұбындағы темірдің еру заңдылықтарын және электродтар арасындағы электр қозғаушы күштің (ЭҚК) және тізбектегі қысқа тұйықталған токтың (ҚТТ) мәндері анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М., 1981. – 360 с.
- [2] Багоцкий В.С., Флеров В.Н. Новейшие достижения в области химических источников тока., – М.–Л., 1963. – 256 с.
- [3] Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. – 1968. – 384 с.
- [4] Таганова А.А., Пак И.А. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры: Справочник. – 2003. – 208 с.
- [5] Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия. – М., 2008. – 360 с.
- [6] Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. и др. Практикум по прикладной электро-химии. – Л., 1990. – 304 с.
- [7] Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – М., 1991. – 264 с.
- [8] Эрдей-Груз Т. Химические источники энергии. – М., 1974. – 304 с.
- [9] Львов А.Л. // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – № 3. – С. 45-51.
- [10] Львов А.Л. // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – № 4. – С. 45-49.
- [11] Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. – 2002. – 268 с.
- [12] Чуриков А.В., Нимон Е.С., Львов А.Л. Современные источники тока. – 1998. – Т. 34. – С. 669.
- [13] Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. – М.: 1980. – 423 с.
- [14] Иннов.патент № 22448 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Асабаева З.К., Баешова С.А., Баешова А.К., Тойшибекова Г.С.; опубл. Бюл. № 4, 2010.
- [15] Баешов Ә., Баешова А.К., Қоңырбаев А., Дәулетбаев А. «Темір-графит» гальваникалық жұбындағы электр қозғаушы күштің түзілуі // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2012. – № 5. – 12-16-бб.
- [16] Баешов Ә.Б., Мусина З.М., Қоңырбаев А.Е. Темір және графитті қолдану арқылы химиялық ток көздерін жасау // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2013. – № 3. – 40-43-бб.
- [17] Иннов. Патент № 26304 РК. Химический источник тока / Баешов А.Б., Конурбаев А., Баешова А.К., Журинов М.; опубл. Бюл. № 10, 2012.
- [18] Құлажанов Қ.С. Аналитикалық химия: II томдық оқулық. – II-том. – 2005. – 464 б.
- [19] Глинка Н.Л. Общая химия. – 30-е изд. – М., 2003. – 728 с.
- [20] Цупак Т.Е., Капустин Ю.И., Новиков В.Т. Теоретические основы электрохимической коррозии металлов и методы защиты: учеб. пособие. – М., 2013. – 148 с.

REFERENCES

- [1] Bagotsky V.S, Skundin A.M. Chimijeskie istojniki toka. M., 1981. P. 360. (in Russ).
- [2] Bagotsky V.S., Flerov V.N. Noveishie dostijenia v oblasti chimicheskikh istojnikov toka. M.–L., 1963. P. 256 (in Russ).

