

Мырыш электродын өндірістік айнымалы токпен натрий хлориді ерітіндісінде поляризациялау арқылы мырыш оксидін алу

¹**БАЕШОВА Ажар Коспановна**, т.ғ.д., профессор, azhar_b@bk.ru,

^{1*}**КАДИРБАЕВА Алтынай Сарсеновна**, PhD, аға ғылыми қызметкер, altinay_aidyn2789@mail.ru,

¹**БАЕШОВ Абдуали**, х.ғ.д., профессор, бас ғылыми қызметкер, bayeshov@mail.ru,

¹**ТУРЛЫБЕКОВА Макпал Нышангалиевна**, магистр, ғылыми қызметкер, m.t.89@mail.ru,

¹«Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті» КеАҚ, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Жұмыстың мақсаты – жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электродының натрий хлориді ерітіндісінде еріту және оның оксидін алу. Алдын-ала түсірілген анод-катодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электродында жүретін процестерді біршама болжауға мүмкіндік беретіні көрсетілді. Екі мырыш электродын натрий хлориді ерітіндісінде жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризациялағанда, олардың ерімейтіндігі және осы электродтардың біреуін титан электродымен алмастырғанда, мырыштың жоғары жылдамдықпен мырыш гидроксиді түзеліп, ерітіндігі анықталды. Мырыштың еру жылдамдығы титан электродындағы ток тығыздығына тікелей тәуелді екендігі байқалды. Титан электродындағы ток тығыздығы 5-10 кА/м² аралығында өзгертілгенде, мырыштың еруінің ток бойынша шығымы 100%-дан жоғары болатындығы анықталды. Зерттеу нәтижелері негізінде электролиз нәтижесінде мырыш (II) гидроксидінің түзілетіндігі, ал соңынан, бұл қосылысты дегидратациялау арқылы мырыш оксидін алуға болатындығы дәлелденді. Электролиз нәтижесінде алынған өнімдердің құрамы рентгенофазалық және элементтік анализдер жүргізу арқылы анықталды.

Кілт сөздер: мырыш, айнымалы ток, титан электроды, поляризация, ток бойынша шығым, каталиттік әсер, натрий хлориді.

Кіріспе

Мырыш оксиді ғылыми және техникалық салаларда қолданыс табуда. Заманауи нанотехнологиялық өндірістерде оған сұраныстар саны арта түсуде. Бұл оксидтің қасиеттері ерекше, оның жартылай өткізгіштік, пьезо- және пирозлектрлік қасиеттері сұраныстың арта түсуіне ықпал етеді. Мырыш оксидін негізге ала отырып, биоүйлестіргіш материалдар алуға, ал оны басқа заттармен легирлегенде, наноккомпозиттер алуға бағытталған зерттеулер кездеседі [1]. Мырыш оксидінің кейбір қасиеттері күн энергетикасымен шұғылданатын ғалымдарды да қызықтырады [2], ол люминесценттік, оптикалық, биосенсорлық қасиеттерге де ие [3, 4], медицинада жақпа майлар жасауда да мырыш оксиді, әсіресе нанобөлшектер күйінде жиі пайдаланылады [5-7]. Мырыш

оксидін резина жасау, фармацевтика, косметика, мата өндіру, электрондық, электротехникалық және фотокатализде қолданылуы жөнінде шетелдік шолуларда [8, 9] бірқатар деректер келтірілген. Осы мәселелерді ескергенде, мырыш оксидін синтездеу әдістерін жетілдіре түсу өзекті болып табылады. Жұмыстың мақсаты – мырыш оксидін айнымалы токпен поляризациялау арқылы алу әдісін жасау.

Зерттеу әдістері

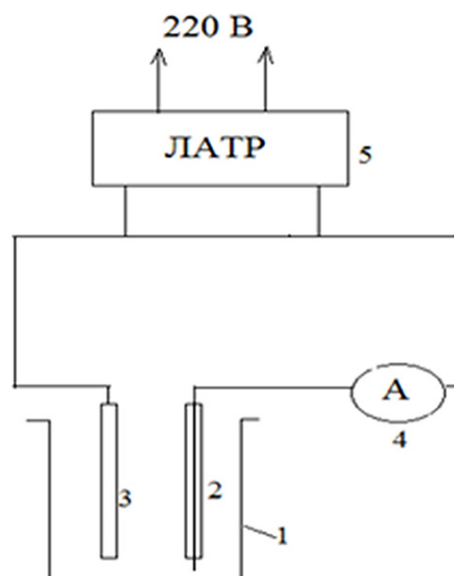
Тәжірибелер «CorrTest Electrochemical Workstation» потенциостатында потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру және айнымалы ток әсерімен электролиз жүргізу арқылы іске асырылды. Жұмысшы электрод ретінде мырыш сымы (5М8.610.033, Ресей), салыстырмалы электрод ретінде

хлоркүміс электроды қолданылды. Поляризациялық қисықтарды жазу Idea Pad 5 ноутбүгінде іске асырылды. Электролит ретінде NaCl (1-4 моль/л концентрациялар диапазонында) қолданылды. Қондырғының принципіалды сызба-нұсқасы 1-суретте келтірілген. Электролизер ретінде шыны стакан, айнымалы ток көзі ретінде ЛАТР (TDGC29-2KVA лабораториялық автотрансформатор (Matrics Technology INC) қолданылды. Ток шамасы Э 538 (ООО «Эталон Прибор») маркалы амперметрмен анықталды. Электродтар ретінде Zn және Ti (99.70%, LD Didactic GmbH) пайдаланылды. Ерітінділер дайындау үшін ДЭ-М («Электромедеоборудование» зауыты ЖШС) аквадистилляторда алынған дистилденген су қолданылды. Поляризация титан электродындағы ток тығыздығының $i_{Ti} = 5-100 \text{ кА/м}^2$ аралығында, мырыш электродындағы ток тығыздығының $i_{Zn} = 50-1000 \text{ А·м}^{-2}$ аралығында жүргізілді. Мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымы айнымалы токтың анодтық жартылай периодына есептелді.

Нәтижелер және оларды талқылау

Анодты-катодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықта потенциалдар мәндерінің $+0,1 \div +1,5 \text{ В}$ аралығында мырыштың тотығу тогы байқалады (2-сурет). Потенциал мәні катод бағытына қарай ығысқан кезде, мырыш иондарының тотықсыздану тогы және сутек газының бөліну тогы байқалады. Байқалған тотығу және тотықсыздану токтары кейіннен айнымалы токпен электролиз жүргізгенде мырыштың еруін болжауға мүмкіндік береді.

Электролиз жиілігі 50 Гц-ке тең айнымалы токпен поляризациялау арқылы жүргізілді. Алдымен екі мырыш электродының еру мүмкіндігі қарастырылды. Бірақ, бұл кезде оң нәтиже алынбады, себебі айнымалы токтың бағыты жиілігіне байланысты өзгеріп тұрады, ток оң бағытта болғанда, анодтық еру орын алса, ток бағыты ауысып, электрод қарама-қарсы бағытта болғанда, тотықсыздану жүреді. Нәтижесінде ешқандай процесс жүрмеген болып көрінеді. Осы электродтардың біреуін титан электродымен алмастырса, мырыш электродының тотыға еруі орын алады. Титан электродындағы ток тығыздығын $5-100 \text{ кА/м}^2$ аралығында өзгерткенде, мырыштың еруінің ток бойынша шығымының мәні 154%-тен 51%-ке дейін төмендейді (3-сурет, 1-қисық). Ток бойынша шығымның 100%-тен асуын, оның теріс металл ретінде сулы ерітіндімен химиялық жолмен әрекеттесуімен түсіндіруге болады. Шамасы, айнымалы ток бұл процестің жүруіне каталиттік әсер береді. Сонымен қатар, мырыш электродының еруінің жылдамдығы есептел-



1 – электролизер, 2 – титан электроды, 3 – мырыш электроды, 4 – амперметр, 5 – ЛАТР

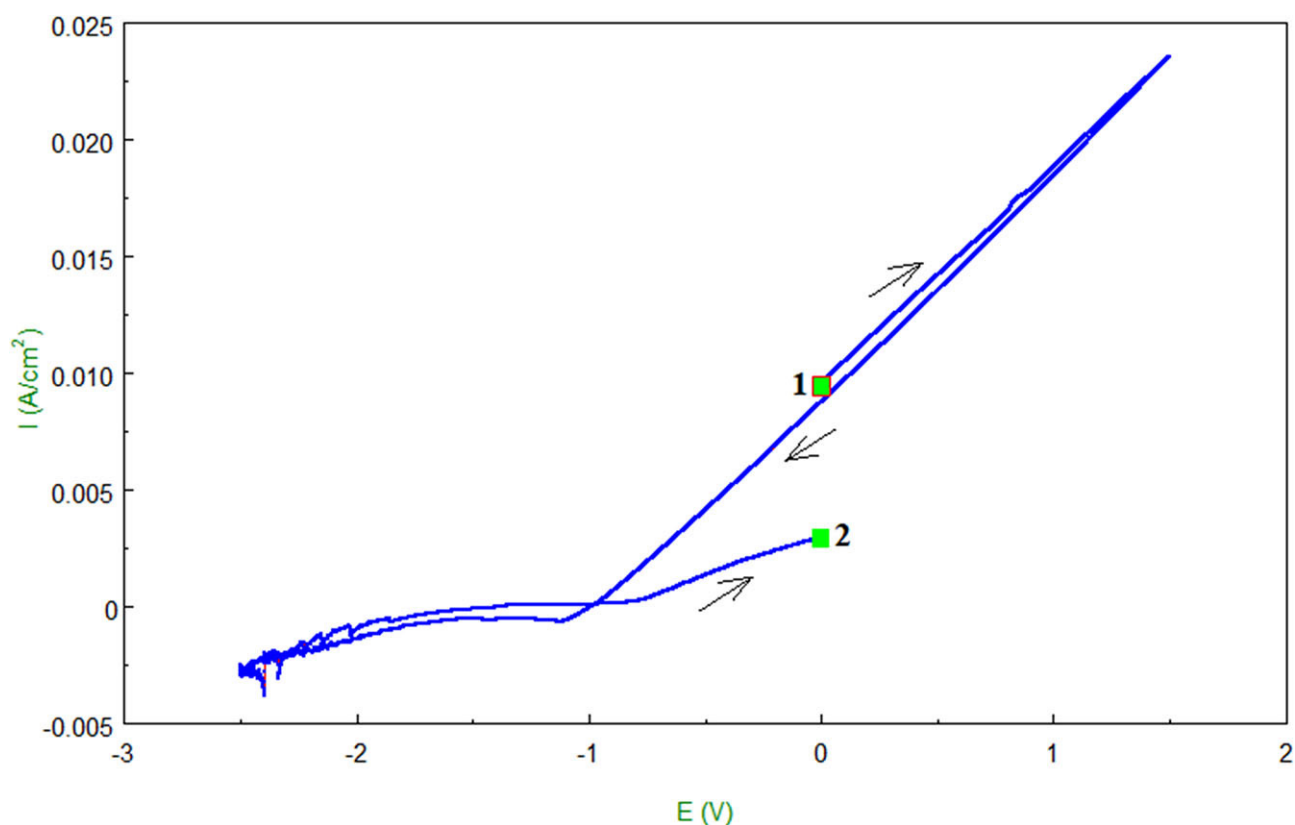
1-сурет – Электролиз жүргізуге арналған қондырғының принципіалды сызба-нұсқасы

ді (3-сурет, 2-қисық).

Мырыш электродының қарқынды түрде еруін былай түсіндіруге болады. Титан электроды айнымалы токтың анодтық жартылай периодында (оң жартылай периодында) болған кезде алғашқы сәттің өзінде-ақ оның бетінде өте жұқа оксид пленкасы түзіледі. Титан диоксиді жартылай өткізгіштік қасиетке ие, нәтижесінде ол электрохимиялық тізбектен токты осы бағытта өткізбей қояды. Бұл кезде қарсы орналасқан мырыш электродында ешқандай да электрохимиялық реакция орын алмайды. Ал титан электроды айнымалы токтың катод жартылай периодында (теріс жартылай периодта) болған сәтте, титан диоксиді бұл бағытқа қарай электр тогын еркін өткізеді де, сутек иондары разрядталады. Бұл кезде қарсы орналасқан мырыш электроды анодтық жартылай периодта болып, оның тотығу реакциясы орын алады.

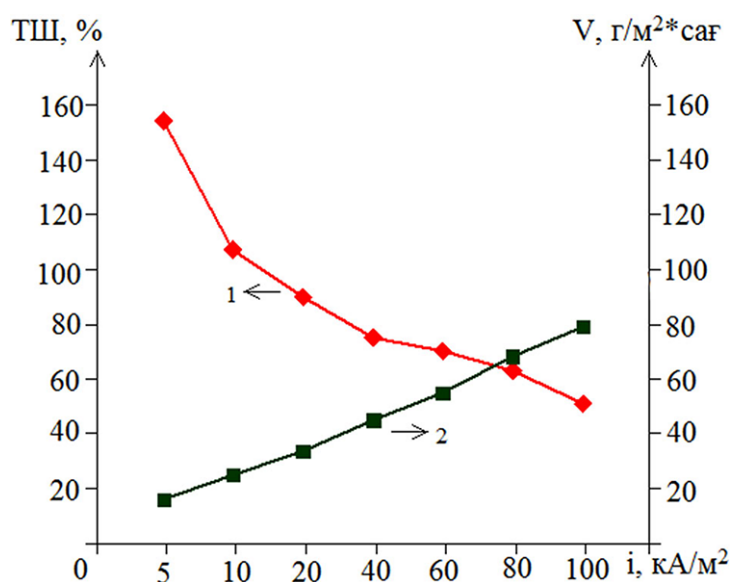
Электролиз кезінде мырыш электродының еру нәтижесінде мырыш иондары түзіліп, катодтық жартылай периодта сутек бөліну кезінде түзілген гидроксил-иондармен әрекеттеседі, сол кезде мырыш (II) гидроксиді түзіледі.

Тәжірибеден кейін түзілген мырыш гидроксидін бөліп алып, дистильденген сумен жуғаннан кейін кептіріп, қыздырып (200°C), дегидратацияға ұшыраттық, мырыш оксиді алынды.



NaCl – 1 моль/л, $V = 50$ мВ/с, $t = 25^\circ\text{C}$

2-сурет – Мырыш электродының натрий хлориді ерітіндісінде түсірілген анод-катодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы



$i_{\text{Zn}} = 200$ А/м², NaCl – 3 моль/л, $\tau = 0,5$ сғ., $t = 25^\circ\text{C}$

3-сурет – Мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына (1) және мырыштың еру жылдамдығына (2) титан электродындағы ток тығыздығының әсері

Мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына

осы электродтағы ток тығыздығының әсері де зерттелді. Ток бойынша шығым алды-

мен жоғарылап, максимум арқылы өтеді. Ток тығыздығы жоғарылаған сайын мырыш электродының беті қарайып, пассивтеліні байқалады. Сәйкесінше, тізбектен ток өтуі тежеліп, өнімнің ток бойынша шығымы да (4-сурет, 1-қисық), мырыштың еру жылдамдығы да (4-сурет, 2-қисық) төмендейді. Электролит концентрациясының жоғарылауымен ток бойынша шығымның мәні максимум арқылы өтеді, ал температураның жоғарылауымен электродтың еруінің ток бойынша шығымы төмендейді.

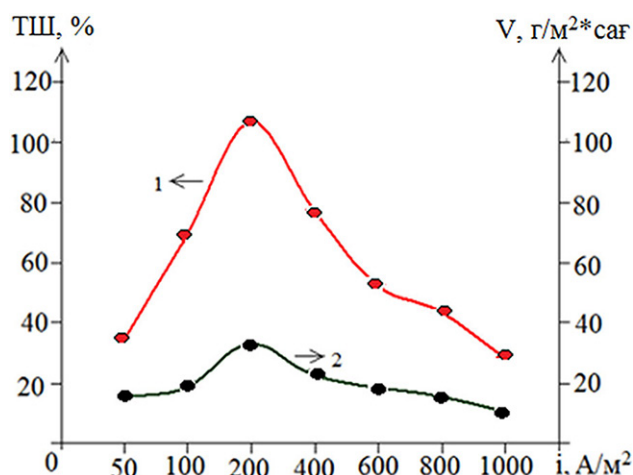
Электролиз нәтижесінде электролизер түбінде мырыш гидроксиді түзіледі. Тұнба сумен жуылып, хлор иондарынан тазартылды. Алынған мырыш гидроксидін алдымен кептіргіш пеште 100°C температурада 4 сағат бойы кептіріп алып, одан соң 200°C-та муфель пешінде қыздырдық, сол кезде ол дегидратацияланды. Түзілген мырыш гид-

роксиді ақшыл-сары түске ие, ал құрғатылып ұнтақталған мырыш оксидінің түсі – ақ.

Алынған мырыш оксиді элементтік және рентгенофазалық анализ әдістерімен идентификацияланды. Микрофотография 5-суретте келтірілген.

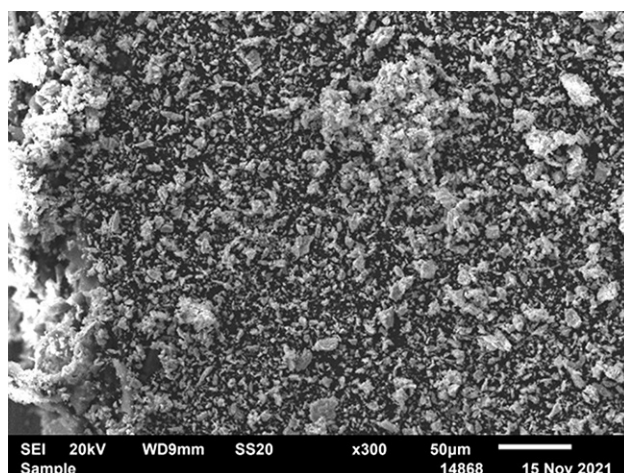
Қорытынды

Эксперименталдық зерттеулер негізінде көптеген салаларда қолданысқа ие болып жүрген мырыш оксидін жұмсақ жағдайларда, бөлме температурасында алуға болатыны көрсетілді. Электролизді айнымалы ток әсерімен жүргізу ток бойынша шығымның жоғарылауына әкелетіні байқалды. Электролит ретінде қол жетімді қосылыстың ерітіндісі пайдаланылады. Электролиз жүргізетін орта агрессивті емес, сонымен қатар айнымалы токтың процеске каталиттік әсер көрсететіні байқалды.



$i_{Ti} = 10 \text{ кА/м}^2$, NaCl – 3 моль/л, $\tau = 0,5 \text{ саг.}$,
 $t = 25^\circ\text{C}$

4-сурет – Мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымына (1) және мырыштың еру жылдамдығына (2) осы электродағы ток тығыздығының әсері



5-сурет – Мырыш оксидінің микрофотографиясы

Алынған мырыш оксидінің элементтік құрамы

Спектр	O	Al	Si	S	Cl	Zn
Спектр 1	18,77	0,15	0,11	0,13	1,83	78,02
Спектр 2	18,42	0,08	0,10	0,31	1,08	78,02
Спектр 3	18,34	0,07	0,11	0,47	1,50	78,50
Орташа	18,51	0,10	0,11	0,30	1,78	78,16

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Бобков А.А., Максимов А.И., Мошников В.А., Сомов П.А., Теруков Е.И. Наноструктурированные материалы на основе оксида цинка для гетероструктурных солнечных элементов // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49. – № 10. – С. 1402-1406.
2. Клочко Н.П. и др. Барьерная гетероструктура n-ZnO/p-CuI на основе электроосажденных в импульсном режиме наномассивов оксида цинка и изготовленных методом SILAR пленок иодида меди // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – № 6. – С. 821-829.
3. Родный П.А., Ходюк И.В. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка (обзор) // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 111. – № 5. – С. 814-824.
4. Ширяев М.А., Еремин С.А., Баранов А.Н. Биосенсоры на основе оксида цинка // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – № 3-4. – С. 5-17.
5. Федота Н.В., Лукьянова Д.А. Влияние мазей на основе серебра и цинка на регенерацию кожи при моделировании термических ожогов // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2014. – № 6 (50). – С. 77-78.
6. Cruz D.M. et al. Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: A review // Journal of Physics: Materials. – 2020. – Т. 3. – No. 3. – P. 34005.
7. Zhang Y. et al. Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials // Current molecular medicine. – 2013. – Т. 13. – No. 10. – Pp. 1633-1645.
8. Uiquey P., Vishwakarma K. Review of zinc oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties // International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics. – 2016. – Т. 21. – No. 2. – Pp. 239-242.
9. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide – from synthesis to application: a review // Materials. – 2014. – Т. 7. – No. 4. – Pp. 2833-2881.

Получение оксида цинка при поляризации цинкового электрода промышленным переменным током в растворе хлорида натрия

¹**БАЕШОВА Ажар Коспановна**, д.т.н., профессор, azhar_b@bk.ru,

^{1*}**КАДИРБАЕВА Алтынай Сарсеновна**, PhD, старший научный сотрудник, altinay_aidyn2789@mail.ru,

¹**БАЕШОВ Абдуали**, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, bayeshov@mail.ru,

¹**ТУРЛЫБЕКОВА Макпал Нышангалиевна**, магистр, научный сотрудник, m.t.89@mail.ru,

¹НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби», пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Целью работы является растворение цинкового электрода при поляризации переменным током с частотой 50 Гц с получением оксида цинка. Показано, что предварительно снятые анодно-катодные циклические потенциодинамические поляризационные кривые позволяют в определенной мере прогнозировать процессы, протекающие на цинковом электроде при поляризации переменным током. Установлено, что при поляризации двух цинковых электродов в хлориде натрия переменным током с частотой 50 Гц они не растворяются, а при замене одного электрода на титановый происходит интенсивное растворение цинка с образованием гидроксида цинка. Показано, что скорость растворения цинка зависит непосредственно от плотности тока на титановом электроде. При изменении значений плотности тока на титановом электроде в интервале 5-10 кА/м² выход по току растворения цинка превышает 100%. На основании результатов исследования установлено, что при электролизе образуется гидроксид цинка (II), дегидратацией которого можно получить оксид цинка. Состав полученного соединения идентифицирован рентгенофазовым и элементным анализом.

Ключевые слова: цинк, переменный ток, титановый электрод, поляризация, выход по току, каталитическое действие, хлорид натрия.

Obtaining Zinc Oxide by Polarization of Zinc Electrode with Alternating Current in Sodium Chloride Solution

¹**BAYESHOVA Azhar**, Dr. of Tech. Sci., Professor, azhar_b@bk.ru,

¹***KADYRBAYEVA Altynay**, PhD, Senior Researcher, altinay_aidyn2789@mail.ru,

¹**BAYESHOV Abduali**, Dr. of Chem. Sci., Professor, Chief Researcher, bayeshov@mail.ru,

¹**TURLYBEKOVA Makpal**, Master's Degree, Researcher, m.t.89@mail.ru,

¹NPJSC «Al-Farabi Kazakh National University», Al-Farabi Avenue, 71, Almaty, Kazakhstan,

*corresponding author.

Abstract. The purpose of the work is to dissolve the zinc electrode during polarization with an alternating current with a frequency of 50 Hz and to obtain zinc oxide. It is shown that the pre-recorded anode-cathode cyclic potentiodynamic polarization curves allow to predict to a certain extent the processes occurring on the zinc electrode during alternating current polarization. It has been established that when two zinc electrodes are polarized in sodium chloride with an alternating current with a frequency of 50 Hz, they do not dissolve, but when one electrode is replaced with a titanium one, zinc dissolves intensively with the production of zinc hydroxide. It is shown that the rate of zinc dissolution directly depends on the current density at the titanium electrode. When the values of the current density on the titanium electrode change in the range of 5-10 kA/m², the zinc dissolution current efficiency exceeds 100%. Based on the results of the research, it was established that zinc (II) hydroxide is produced during electrolysis, and zinc oxide can be obtained by dehydration. The composition of the resulting compound was identified by X-ray phase and elemental analyses.

Keywords: zinc, alternating current, titanium electrode, polarization, current efficiency, catalytic action, sodium chloride.

REFERENCES

1. Bobkov A.A., Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Somov P.A., Terukov E.I. Nanostrukturirovannye materialy na osnove oksida cinka dlja geterostrukturnyh solnechnyh jelementov // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2015. – T. 49. – No. 10. – Pp. 1402-1406.
2. Klocho N.P. i dr. Bar'ernaja geterostruktura n-ZnO/p-CuI na osnove jelektroosazhdennyh v impul'snom rezhime nanomassivov oksida cinka i izgotovlennyh metodom SILAR plenok iodida medi // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 2017. – T. 51. – No. 6. – Pp. 821-829.
3. Rodnyj P.A., Hodjuk I.V. Opticheskie i ljuminescentnye svojstva oksida cinka (obzor) // Optika i spektroskopija. – 2011. – T. 111. – No. 5. – Pp. 814-824.
4. Shirjaev M.A., Eremin S.A., Baranov A.N. Biosensory na osnove oksida cinka // Rossijskie nanotehnologii. – 2014. – T. 9. – No. 3-4. – Pp. 5-17.
5. Fedota N.V., Luk'janova D.A. Vlijanie mazej na osnove serebra i cinka na regeneraciju kozhi pri modelirovanii termicheskikh ozhogov // Izvestija Orenburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. – 2014. – No. 6 (50). – Pp. 77-78.
6. Cruz D.M. et al. Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: A review // Journal of Physics: Materials. – 2020. – T. 3. – No. 3. – P. 34005.
7. Zhang Y. et al. Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials // Current molecular medicine. – 2013. – T. 13. – No. 10. – Pp. 1633-1645.
8. Uikey P., Vishwakarma K. Review of zinc oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties // International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics. – 2016. – T. 21. – No. 2. – Pp. 239-242.
9. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide – from synthesis to application: a review // Materials. – 2014. – T. 7. – No. 4. – Pp. 2833-2881.