

UOT.541.13

FLÜORBORAT ELEKTROLİTİNDƏN PLATİN ELEKTRODU ÜZƏRİNDƏ STİBİUM İOLARININ ELEKTROKİMYƏVİ REDUKSİYASININ TƏDQIQI¹A.Ş.Əliyev, ²Mahmud Elroubi, ¹Z.H.Həsənlı, ¹R.H.Hüseynova, ¹M.T.Abbasov¹*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik M.Nağıyev ad. Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu, AZ 1143 Bakı, Azərbaycan, e-mail: chim.prob.tur@rambler.ru*²*Misir Ərəb Respublikası, Sohang Universiteti, Elm fakültəsi, Kimya kafedrası, 82524 e-mail; dr_mahmoudelrouby@hotmail.com*

Bu işdə flüorborat elektrolitindən platin elektrodu üzərində stibium ionlarının elektrokimyəvi reduksiya prosesi tədqiq edilmişdir. Tsiklik polyarizasiya əyriələrinin köməyi ilə stibium ionlarının katodda reduksiya prosesinin kinetika və mexanizmi öyrənilmişdir. Tsiklik polyarizasiya metodu ilə müəyyən edilmişdir ki, stibium ionlarının katodda reduksiya sürəti elektrolitin temperaturundan və potensialın dəyişmə sürətindən asılıdır.

Açar sözlər: elektrokimyəvi reduksiya, stibium ionları, tetraflüorborat turşusu, platin elektrod

1.GİRİŞ

Stibiumun əsas xassələrindən biri qurğuşun və qalay üçün leqirləmə materialı, qurğuşun-turşu akkumlyatorlarda onların bərkliyini, mexaniki gücünü, korroziyaya davamlılığını, yüklənmə xarakteristikalarını artırmaq və yüklənmə zamanı arzu olunmayan hidrogenin ayrılmasını azaltmaq qabliyyətinə malik olmasıdır. O həmçinin az miqdarda hava fişənglərində, sursatların astarında, izləyici mərmirlərdə, yarımkəçiricilər texnologiyasında infraqırmızı detektorların və AlSb, InSb, GaSb kimi diodların hazırlanmasında istifadə olunur. InSb mühüm texnoloji əhəmiyyətə malikdir. 99.99% Sb termoelektik soyuducularda və elektrik generatorlarında istifadə olunan Sb₂Te₃ tip ərintilərin mühüm komponentidir [1-5]. Stibiumun ərintilərin fiziki-mexaniki xassələrinə təsirini nəzərə alaraq, onun qurğuşun əsasında korroziyaya davamlı ərintilərin nazik təbəqələrin keyfiyyətinin artırılması məqsədi ilə aşqar olaraq istifadə olunmasını məqsədəuyğun hesab edirik. Buna görə də stibium ionlarının müvafiq elektrolitdən katodda yüksüzləşmə prosesinin hərtərəfli tədqiqi vacibdir və tərkibində stibium olan korroziyaya davamlı nazik

təbəqələrin alınmasında bu tədqiqatlar əhəmiyyətli ola bilər.

Tetraflüorborat turşusu zəif koordinasiyaya malik, qeyri oksidləşdirici qüvvətli turşudur. Tetraflüorborat turşusu qalvanik sexlərdə, metalların səthinin işlənməsində, alüminium və onun ərintilərinin elektroparladılmasında, qalvanik vannaların komponenti kimi, üzvi sintezdə alkiləşmə və polimerləşmədə katalizator kimi, diazo duzlarının stabilləşdirilməsində və qeyri-üzvi flüorborat duzlarının istehsalında tətbiq olunur [7-9]. İstehsalatda elektrolit olaraq geniş tətbiq olunduğu üçün elektroçökmə prosesində əsas məhlul kimi tetraflüorborat turşusunu seçmişik. Stibium oksidi həll etmək üçün flüorid turşusu məhlulundan istifadə olunmuşdur.

Biz neft və qaz sənayesində işlədilən polad avadanlıqların korroziyadan qorunması üçün tətbiq olunan qurğuşun-tellur ərintilərində stibiumun aşqar kimi (elektroçökdürülmə metodu ilə) istifadəsini planlaşdırırıq. Buna görə də bu işdə stibiumun tetraflüorborat turşusu məhlulunda platin elektrod üzərində elektroreduksiya prosesinin kinetika və mexanizmi öyrənilmişdir.

2. TƏCRÜBİ HİSSƏ

Elektrokimyəvi tədqiqatlar üç elektrodlu elektrolizyorda aparılmışdır. Bu elektrolizyordakı elektrolitdən analiz üçün məhlul götürməyə, elektrolitin temperaturunu tənzimləməyə, elektrolitin içərisindən müxtəlif qazların buraxılmasına və elektrolitin qarışdırılmasına imkan verir. Elektrolizyorda temperaturu tənzimləmək üçün UTU-4 universal ultratermostatdan və məhlulu qarışdırmaq üçün ALPHA maqnit qarışdırıcısından istifadə olunmuşdur. Tsiklik polyarizasiya əyriyini çəkmək üçün kompyuterlə təhciz edilmiş İVİUMSTAT potensiostat/qalvanostatdan istifadə olunmuşdur. Müqayisə və köməkçi elektrod

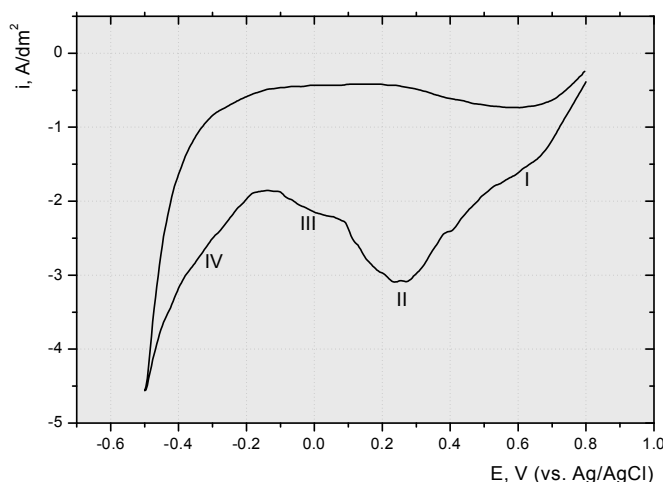
kimi uyğun olaraq gümüş/gümüş xlorid (Ag/AgCl/KCl) və platin lövhə istifadə olunmuşdur. İşçi elektrod kimi platin naqıldən (0.25 cm²) istifadə olunmuşdur. Təcrübəyə başlamadan öncə işçi elektrod ilk olaraq 1:1 nisbətində H₂SO₄ və H₂O₂ məhlulundan daha sonra aseton və ionsuzlaşdırılmış sudan keçirilmişdir. İşdə “analiz üçün təmiz” markalı stibium oksid, flüorid turşusu və borat turşusundan istifadə olunmuşdur. Tetraflüorborat turşusunun (HBF₄) sulu məhlulu borat turşusunun flüorid turşusunun suda məhlulunda həll edilməsindən alınmışdır [6]:

$$\text{B(OH)}_3 + 4\text{HF} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{BF}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$$

3. NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Tsiklik polyarizasiya əyriyinin çəkilməsi üsulu stibium ionunun çökmə potensialını və elektoreduksiya prosesinin kinetikasını müəyyən etmək üçün istifadə olunmuşdur. Şəkil 1-də otaq temperaturunda

tərkibi 1.5x10⁻³M Sb₂O₃, 4.0M HBF₄ və 1q/l taxta yapışqanı olan elektrolitdən platin elektrodada tsiklik polyarizasiya əyrisi verilmişdir.



Şəkil 1. Pt elektrodada Sb³⁺ ionunun flüorborat elektrolitində tsiklik polyarizasiya əyrisi. Elektrolitin tərkibi: 1.5x10⁻³M Sb₂O₃+4.0M HBF₄+1q/l taxta yapışqanı; T=295K, V=0.02VS⁻¹

Taxta yapışqanı tərkibində əsasən pozitiv yüklü metal səthdə adsorbsiya olunan, qoşulmuş π sisteminə malik (aromatik birləşmələr və onların törəmələri) maddələr saxlayır [10, 11]. Məlum olmuşdur ki, onlar yüksək inhibitor təsirə malikdirlər. Bundan

əlavə, o stibiumun çökmə sürətinə kifayət dərəcədə az təsir göstərir. Məlum olmuşdur ki, yapışqanın əlavə edilməsi ilə alınmış stibium örtükləri eynicinsli və mikrokristallik quruluşlu olur və yüksək keyfiyyətə malik olur. Tsiklik polyarizasiya əyrisində dörd

dönməyən katod piki müşahidə olunmuşdur. Birinci reduksiya piki (I) platin elektrodun səthində BF_4^- ionunun adsorbsiyasını xarakterizə edir. Bu onunla əlaqədardır ki, potensialın bu qiymətində ($\sim +0.7$ V) elektrod müsbət polyarizasiya olunur və buradan BF_4^- mənfi ionları polyarizasiya olunmuş elektrod tərəfindən asanlıqla cəzb olunur. Məhluldakı stibium ionları elektrod səthində adsorbsiya olunan tetraflüorborat ionları ilə reaksiyaya girərək stibium (3+) tritetrafluorborat kompleksi $\text{Sb}(\text{BF}_4^-)_3$ əmələ gətirir (ikinci reduksiya piki). Adsorbsiyadan əmələ gələn

1. Elektrod səthində BF_4^- ionlarının adsorbsiyası (I pik)

2. $3\text{BF}_4^-_{\text{ads}} + \text{Sb}^{3+} = \text{Sb}(\text{BF}_4^-)_{3\text{ads}}$ (II pik)

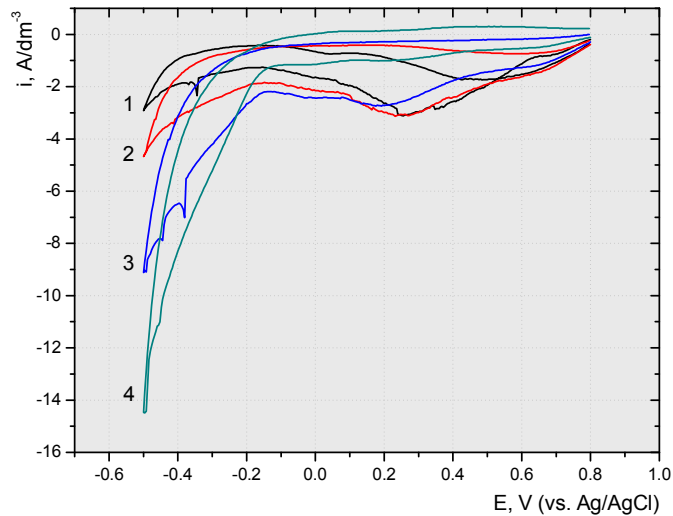
3. $\text{Sb}(\text{BF}_4^-)_{3\text{ads}} = 3\text{BF}_4^-_{\text{ads}} + \text{Sb}^{3+}_{\text{ads}}$ (III pik)

4. Sb^{3+} (adsorbsiya olunan və sərbəst) + $3e^- = \text{Sb}_{\text{ads}}$ (IV pik).

Ədəbiyyat materiallarının müqayisəsi onu göstərir ki, stibiumun elektroçökmə potensial piki -0.3 V [12] və bəzən də -0.4 V-da [13] yaranır, lakin bu işdə çökmə potensialı

kompleks potensialın ~ -0.02 V qiymətində, üçüncü reduksiya pikində ilkin məhsullara parçalanır və BF_4^- ionları elektrod səthini tərk edir və məhlulda keçir. Elektrod səthində adsorbsiya olunan stibium ionları (adsorbsiya olunan kompleksin parçalanmasından əmələ gələn) və məhlulda sərbəst stibium ionları -0.2 V-dan başlayan, hansıdakı stibium ionları özünə 3 elektron birləşdirərək metal stibiuma çevrilir (IV reduksiya piki). Tetraflüorborat turşu məhlulunda stibium ionlarının elektrodu reduksiya mexanizmini ardıcıl dörd əsas mərhələ kimi ifadə etmək olar:

-0.2 V-da başlayır, bu da istifadə olunan məhluldan və katalitik aktiv elektrod materialından asılıdır.



Şəkil 2. Pt elektrodunda fluorborat elektrolitində (1.5×10^{-3} M Sb_2O_3 + 4.0 M HBF_4 + 1q/l taxta yapışqanı;) 295K temperaturda tsiklik polyarizasiya əyriləri: potensialın dəyişmə sürəti 1-10 mVs^{-1} , 2 – 20 mVs^{-1} , 3 - 50 mVs^{-1} , 4 - 100 mVs^{-1} .

Bu prosesin təbiətini müəyyən etmək üçün potensialın dəyişmə sürətinin müxtəlif qiymətlərində stibiumun elektrodu reduksiya prosesi qeyd olunan şəraitdə öyrənilmişdir. Cərəyanın maksimum qiymətinin artmasına səbəb potensialın dəyişmə sürətinin artmasıdır (pik IV). Potensialın dəyişmə sürətinin 10 dəfə

artması cərəyan sıxlığının 4 dəfə artmasına səbəb olmuşdur ($E = -0.4$ V). Bu da stibium ionlarının yüksüzləşmə sürətinin 4 dəfə artdığını göstərir. Stasionar potensialdan -0.02 V potensiala qədər (I, II və III piklərdə) potensialın dəyişmə sürətinin cərəyan sıxlığının artmasına aydın təsiri yoxdur. Bu da

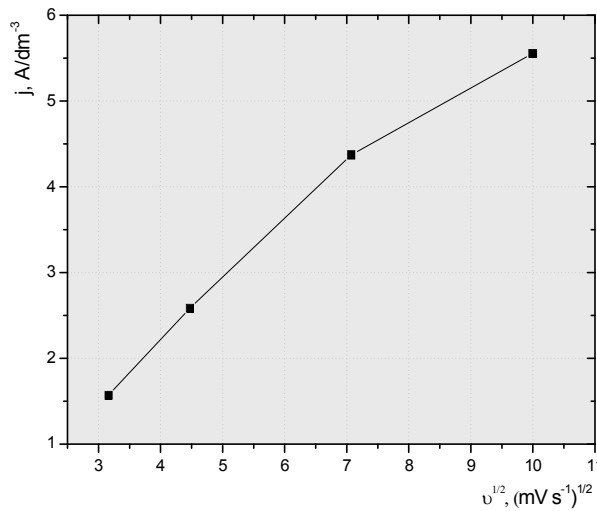
onu göstərir ki, bu piklər əvvəldə təklif edilən tənliklərdə göstərildiyi kimi (I-III) təbiətinə görə adsorbsion xarakterlidir. Prosesin hansı kinetik qanunauyğunluqla getdiyini müəyyən etmək üçün Randles-Sevcik bərabərliyindən istifadə edərək stibium ionlarının diffuziya əmsalı hesablanmışdır [14-17].

$$j_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

burada j_p - tsiklik polyarizasiya əyrisində pik nöqtəsində cərəyan sıxlığının qiyməti, n - redoks cütü üçün yarım-reaksiyaya daxil olan elektronların sayı, A - elektrodun səthi (sm^2),

c - elektrolitdəki stibium ionlarının qatılığı ($\text{mol} \cdot \text{sm}^{-3}$), D - diffuziya sabiti ($\text{sm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), v - potensialın dəyişmə sürəti ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Cərəyan sıxlığının katod piki ilə potensialın dəyişmə sürətinin $1/2$ üstü ifadəsi arasında (j_p ilə $v^{1/2}$) müşahidə olunan xətti asılılıq şəkil 3-də verilmişdir. Stibium ionlarının elektro-reduksiyası üçün Pt elektrodu üzərində elektron keçid prosesinə qeyd olunan şəraitdə qarışıq diffuziya və adsorbsiya fenomeni ilə nəzarət edilir.

Stibium ionlarının diffuziya əmsalı (D) şəkil 3-ə əsasən hesablanmışdır və $3.97 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olduğu məlum olmuşdur.



Şəkil 3. Cərəyan sıxlığının pik qiymətinin potensialın dəyişmə sürətinin kvadrat kökündən asılılığı (elektrolitin tərkibi şəkil 2-də olduğu kimi, $T=295\text{K}$).

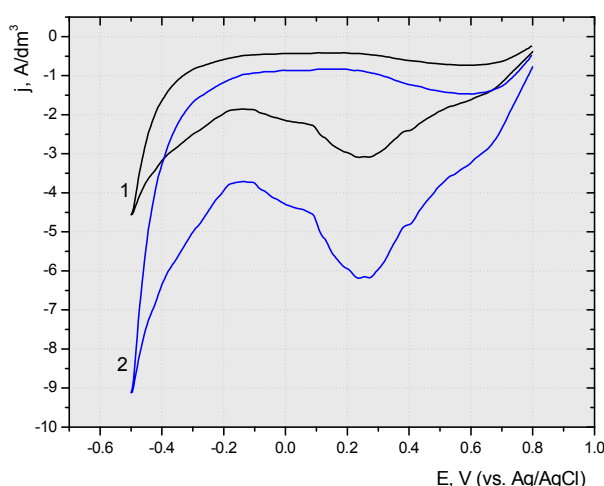
Stibium ionlarının qatılığın təsiri öyrənilmişdir, məlum olmuşdur ki, qatılığın artması stibiumun elektro-reduksiyasının sürətini artırır, lakin bu artım xətti deyil. Bu aşkar olan faktı bir daha sübut edir ki, elektro-reduksiya prosesi təbiətinə görə adsorbsiya və diffuziyanın qarışığıdır.

Stibium ionlarının katodda elektrokimyəvi reduksiyasına temperaturun təsiri iki temperaturda - 295K və 305K -də tədqiq edilmişdir. Cərəyanın sıxlığının qiyməti temperaturun artması ilə artır (şəkil 4). Bu onu göstərir ki, temperaturun artması aktivləşmə

enerjisinin azalmasına səbəb olur və elektro-reduksiya prosesi Pt elektrodun səthində daha asan baş verir. Aktivləşmə enerjisi E_a aşağıdakı düsturdan istifadə etməklə hesablanıla bilər [17-20].

$$\lg j_p = \text{const.} - E_a/2.303RT \quad (2)$$

burada elektrod prosesinin sürəti polyarizasiya əyrisindəki cərəyan sıxlığının piki (j_p) ilə ifadə oluna bilər, E_a - aktivləşmə enerjisi, R - universal qaz sabiti və T - elektroliz prosesinin temperaturunun Kelvinlə ifadəsidir.



Şəkil 4. Müxtəlif temperaturalarda 295K (1) və 305K (2) 20 mVs⁻¹ potensialın dəyişmə sürətində, Pt elektrod üzərində tsiklik polyarizasiya əyriləri (elektrolit şəkil 2-də olduğu kimi).

Aktivləşmə enerjisi T=295K və T=305K-də (2) düsturu ilə hesablanıla bilər. Temperaturun iki qiymətini yerinə qoysaq, (2) düsturu aşağıdakı kimi olacaq;

$$\lg j_{p1}/j_{p2} = -E_a/2.303R [1/T_2 - 1/T_1] \quad (3)$$

Effektiv aktivləşmə enerjisinin E_a qiyməti verilən şəraitdə 9.188 KJ mol K⁻¹ olduğu tapılmışdır. Aktivləşmə enerjisinin bu qiyməti diffuziya və adsorbsiya kimi qarışıq (birgə) proseslər üçün xarakterikdir.

4. NƏTİCƏLƏR

Tetraflüorborat elektrolitlərində Pt elektrodda stibium ionlarının elektrokimyəvi reduksiyası prosesi tsiklik voltamperimetriq üsulla tədqiq edilmişdir. Elektroreduksiya yarımdalğası və elektrokimyəvi reduksiya prosesi təbiətinə görə diffuziya və adsorbsiya xarakterli olduğu müəyyən edilmişdir.

Elektroreduksiya prosesinin sürəti temperaturdan və potensialın dəyişmə sürətindən asılıdır və onların artması ilə artır. Tədqiq olunan obyekt üçün elektrod reaksiyasının mexanizmi qiymətləndirilmiş və əvvəldə qeyd edildiyi kimi dörd əsas prosesin cəmi kimi təklif edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Kiehne, Heinz Albert (2003). "Types of Alloys". *Battery Technology Handbook*. CRC Press. pp. 60–61.
2. Williams, Robert S. (2007). *Principles of Metallography*. Read books. pp. 46–47.
3. Holmyard, E. J. (2008). "Inorganic Chemistry – A Textbooks for Colleges and Schools". *Read Books*. pp. 399–400.
4. Ipser, H.; Flandorfer, H.; Luef, Ch.; Schmetterer, C.; Saeed, U. (2007). "Thermodynamics and phase diagrams of lead-free solder materials". *Journal of*

Materials Science: Materials in Electronics 18 (1–3): 3–17.

5. Grund, Sabina C.; Hanusch, Kunibert; Breunig, Hans J.; Wolf, Hans Uwe (2006) "Antimony and Antimony Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.
6. Flood, D. T. (1933), "Fluorobenzene", *Org. Synth.* 13: 46; *Coll. Vol. 2*: 295/
7. Friestad, G.K. and Branchaud B.P. 2001. *Tetrafluoroboric Acid*. *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*.

8. Brotherton, R.J.; Weber C.J.; Guibert, C. R.; Little, J. L. (2005), "Boron Compounds", *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH.
9. Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
10. Damaskin, B.B., Petrii, O.A., and Batrakov, V.V., *Adsorbtsiya organicheski khsodineniina elektrodakh (Adsorption of Organic Substances on Electrodes)*, Moscow: Nauka, 1968.
11. Danilov F.I., Vasileva E.A., Butyrina T.E, Protsenko V.S. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2010, Vol. 46, No. 6, pp. 697–703.
12. Lensch-Falk J.L., Banga D., Hopkins P.E. et al. *Electrodeposition and characterization of nano-crystalline antimony telluride thin films.*//*Thin Solid Films*.520 (2012) 6109–6117.
13. Jie Li, Bo Wang, Fangyang Liu et al. *Preparation and characterization of Bi-doped antimony selenide thin films by electrodeposition.* // *Electrochimica Acta* 56 (2011) 8597– 8602.
14. Nikos G. Tsierkezos. *Investigation of the Electrochemical Reduction of Benzophenone in Aprotic Solvents Using the Method of Cyclic Voltammetry.*// *J. Solution Chem.* 2007. Vol. 36, pp. 1301-1310.
15. Forker W., *Electrochemistry.*// 1989. Akademie-Verlag, Berlin. Trasatti S., Petrii O.A. *Real surface area measurements in electrochemistry.*// *Pure Appl. Chem.* 1991.Vol. 63. pp. 711-734.
16. Lu Y., Yang M., Qu F., Shen G., Yu R. *Enzyme-functionalized gold nanowires for the fabrication of biosensors.*// *Bioelectrochemistry.* 2007. Vol.71. pp. 211-216.
17. L.M. Da Silva, L.A. De Faria, J.F.C Boodts. *Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency.* // *Electrochim.Acta.* 48 (2003), pp/ 699-709.
18. Garbashov S.V. *Effect of temperature on the rate of electrolysis.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 24(7) (1950), pp. 888-896.
19. El-rouby M., Aliyev A.Sh. *Effect of Temperature, pH, Concentration and Scan Rate on the Electroreduction Behavior of Thiosulfate Anion on Platinum Electrode in Aqueous Solution.* // *Caspian journal of applied sciences research.* 2013. 2 (7), pp.18.
20. Aliyev A.Sh., El-rouby M., Hasanli Z.H. et al. *Electrodeposition of Cadmium on Multi-Walled Carbon Nanotube.* // *Int. J. Nano and Mater.Sci.* 2013. 2 (1), pp.36-48.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СУРЬМЫ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ФТОРБОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

А.Ш.Алиев, *Махмуд Эльроуби, З.Г.Гасанлы, Р.Г.Гусейнова, М.Т.Аббасов

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана

AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

*Египет, Сохакский университет, кафедра химии; e-mail: dr_mahmoudelrouby@hotmail.com

В работе исследовано электровосстановление ионов сурьмы на платиновом электроде из фторборатного электролита. Методом снятия циклических поляризационных кривых изучена кинетика и механизм восстановления ионов сурьмы. Установлено, что скорость катодного восстановления ионов сурьмы на платиновом электроде из фторборатного электролита зависит от температуры электролита и от развертки потенциала.

Ключевые слова: электрохимическое восстановление, ионы сурьмы, тетрафторборная кислота, платиновый электрод.

***ELECTRICAL REDUCTION OF ANTIMONY IONS ON FLUORINE BORATE-BASED
PLATINUM ELECTRODE***

A.Sh.Aliyev, *Mahmoud Elrouby, Z.H.Hasanli, R.H.Huseynova, M.T.Abbasov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az
Sohag University, Egypt
Nasr City Eastern avenue - Sohag, 11432, e-mail; dr_mahmoudelerouby@hotmail.com*

The electrical reduction of antimony ions on fluorine borate-based platinum electrode has been studied. Kinetics and mechanism of antimony ion reduction have established through the use of removal of curves. Velocity of cathode reduction of antimony ions on fluorine borate-based platinum electrode is dependent upon temperature of electrolyte and potential development.

Keywords: *electrochemical reduction, antimony ions, fluorine borate electrolyte, platinum electrode.*

Redaksiyaya daxil olub 20.12.2014.