

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 411 (2015), 5 – 10

**THE FORMATION OF SELENIUM POWDER  
BY CATHODIC POLARIZATION WITH PULSE CURRENT  
IN A SULFURIC ACID SOLUTION OF SELENIUM (IV)****B. Yu. Nogerbekov**, A. B. Bayeshov, U. A. Abduvaliyeva,  
D. A. Abizhanova, M. Zh. Zhurinov, A. A. KuchmaD. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: bayeshov@mail.ru, abdumida14@gmail.com**Key words:** selenium, powder, current, pulse, electrochemistry, polarization, reduction, potential.

**Abstract:** In this article it is presented the results of research of selenium powders, which is got by cathodic polarization by pulse current. It is got potentiodynamic polarization curves of selenium on the titanium electrode in sulfuric acid, depending on the rate of potential sweep. It is found that increasing potential scan rate of 15 to 150 mV/s lead to increasing of the current maxima and to shift the potential to the negative direction. It is shown that average particle size of the obtaining powders ranges from 7 to 16 microns, and depending on the density of the current pulse. It is shown that the as a result of cathodic electrochemical polarization selenium by pulsed current in sulfuric acid solution can be produced crystal and amorphous forms of selenium powder. Amorphous selenium powder is formed on titanium electrode by adsorbed active hydrogen ions which restores selenium (IV). The formation of the crystalline form of powder chalcogen test results from the electrochemical reduction of selenium (IV). Thus, we first investigated the formation of selenium powder cathodic polarization pulse current on the titanium electrode. Selenium powder size analysis on the current density at the cathode, and found that with increasing powder dispersivity latter increases.

УДК 541.3

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ СЕЛЕНА  
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ КАТОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ  
В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ СЕЛЕНА (IV)****Б. Ю. Ногербеков**, А. Б. Баяшов, У. А. Абдувалиева,  
Д. А. Абижанова, М. Ж. Журинов, А. А. Кучма

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** селен, порошок, ток, импульс, электрохимия, поляризация, восстановление, потенциал.

**Аннотация:** В статье приводятся результаты исследований по получению порошков селена при поляризации катодным импульсным током. Сняты потенциодинамические поляризационные кривые селена на титановом электроде в сернокислой среде в зависимости от скорости развертки потенциала. Установлено, что с увеличением скорости развертки потенциала от 15 до 150 мВ/с происходит увеличение максимумов тока и сдвиг потенциалов в отрицательную сторону. Проведенные исследования полученных порошков селена, показали, что средний размер частиц колеблется от 16 до 7 мкм и зависит от плотности импульсного тока. Показано, что в результате электрохимической поляризации селена катодным импульсным током в сернокислом растворе образуются кристаллическая и аморфная формы порошка селена. При этом образованию порошка селена аморфной формы способствует присутствие на титановом электроде адсорбированного

активного водорода, который восстанавливает ионы селена (IV). Образование же кристаллической формы порошка исследуемого халькогена происходит в результате электрохимического восстановления селена (IV). Таким образом, нами впервые исследовано формирование порошка селена при поляризации катодным импульсным током на титановом электроде. Исследованы размеры порошка селена от плотности тока на катоде и установлено, что с повышением последнего дисперсность порошка увеличивается.

Электрохимическое поведение селена и ее соединений исследовано многочисленными авторами [1-13]. Преимуществом электрохимических методов перед химическими является сравнительная простота и дешевизна получения ряда продуктов. Благодаря возможности электрохимических технологий сформировалась целая отрасль современной индустрии – электрохимическая промышленность, задачей которой является обеспечение народного хозяйства ценными неорганическими продуктами.

Селен имеет полезные свойства в применении в металлургической и электронной промышленности. В этом отношении получение порошков селена электрохимическими методами имеет высокое практическое значение.

### Экспериментальная часть

Образование порошков селена под действием импульсного тока производилось на титановом катоде в кислотных электролитах, содержащих 1 М серной кислоты и 1 М селенистокислового натрия, в электролизере, в котором разделение катодного и анодного пространств осуществлялось посредством патрубка. Это позволяло уменьшить конвекционное перемешивание электролита и отслеживать образование порошков селена кристаллической и аморфной форм.

Порошки селена отделялись от электролита центрифугированием, промывались дистиллированной водой и высушивались. Их дисперсный состав определялся с использованием микрофотографического метода [14], что позволяло порошки селена классифицировать в соответствии с требованиями ГОСТа [15].

Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме на титановом электроде  $d = 2,9$  мм в электролите, содержащем 1 М  $\text{NaHSO}_3$  и 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по методике, изложенной в работе [16].

Схема установки, разработанной для проведения исследований с использованием импульсного тока представлена на рисунке 1.

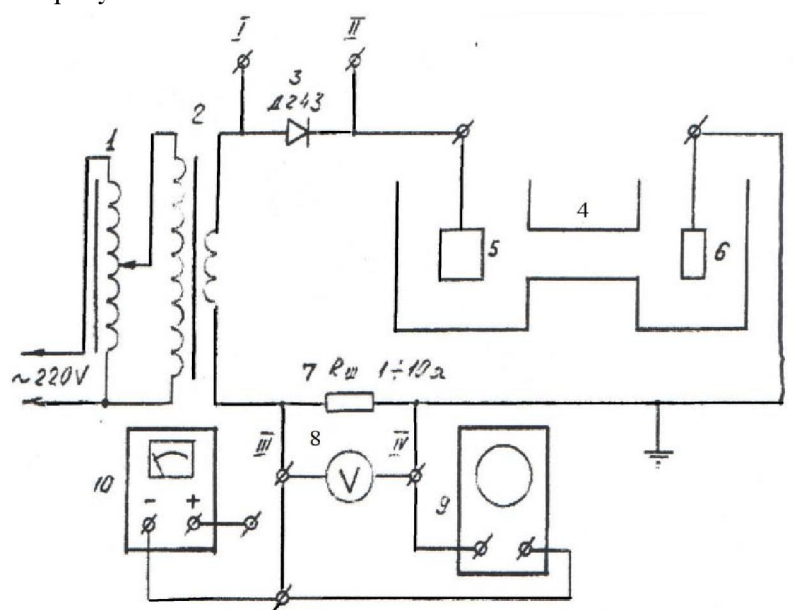


Рисунок 1 – Схема установки для проведения исследований с использованием импульсного тока в процессе катодного восстановления селена (IV) в виде порошка: 1 – автотрансформатор, 2 – изолирующий трансформатор, 3 – выпрямляющий диод, 4 – электролизер, 5 – титановый катод, 6 – платиновый электрод, 7 – пункт с полиномом, 8 – вольтметр переменного (постоянного) тока, 9 – осциллограф, 10 – источник постоянного тока

### Результаты и обсуждение

Проведенные исследования полученных порошков селена, показали, что средний размер частиц колеблется от 16 до 7 мкм и зависит от плотности импульсного тока. На рисунке 2 представлена зависимость размера частиц от плотности тока.

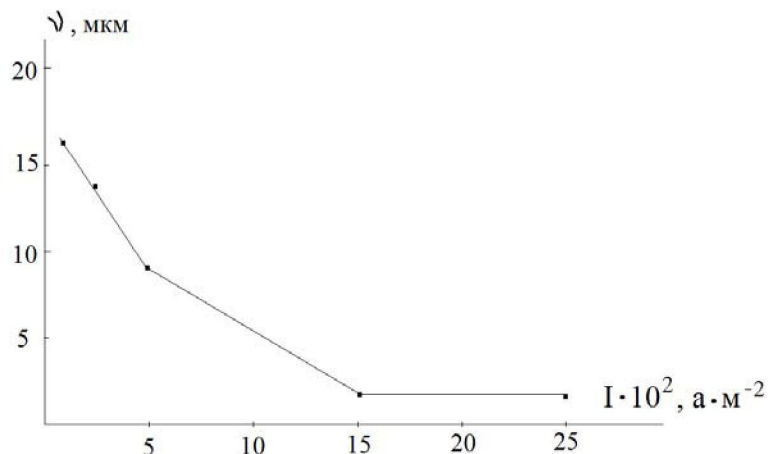


Рисунок 2 – Зависимость среднего размера порошков селена, от плотности катодного импульсного тока

Из данных, представленных на рисунке, можно видеть, что с увеличением плотности тока средний размер частиц порошка селена уменьшается. Так, при плотности тока  $100 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$  средний размер частиц составлял 16 мкм, а при дальнейшем подъеме плотности тока понижается до 7 мкм.

Следует отметить, что при плотности импульсного тока  $5 \cdot 10^2 - 25 \cdot 10^2 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$  на катоде наблюдается образование красных частиц порошка селена и в катодном объеме электролита образование коллоидного селена.

Как показал, рентгеноструктурный анализ, полученные порошки селена состоят из кристаллической формы селена, имеющие черный цвет в них наблюдаются частицы красного цвета, соответствующие аморфной форме.

Наиболее наглядно изменение цвета катодного объема электролита и образование красного осадка порошка селена можно видеть из рисунка 3.



Рисунок 3 – Цвет электролита и порошка селена, осевшего на титановом катоде под действием импульсного тока  $I = 5 \cdot 10^2 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$

Анализ опубликованных экспериментальных данных по электрохимическому восстановлению селена показывает, что селен (IV) при  $\text{pH} = 6,8$  может подвергаться реакции диспропорционирования [17]. При плотностях тока  $\geq 20 \cdot 10^2 \text{ а} \cdot \text{м}^{-2}$   $\text{pH}$  катодного пространства может существенно изменяться и образование аморфной формы порошка селена вероятно может происходить и по реакции диспропорционирования.

На рисунке 4 представлены поляризационные кривые, снятые на титановом электроде в исследуемом электролите.

Присутствие на титановом электроде адсорбированного или акклюдированного активного водорода можно считать одним из основных факторов выделения мелкодисперсного селена в аморфной форме.

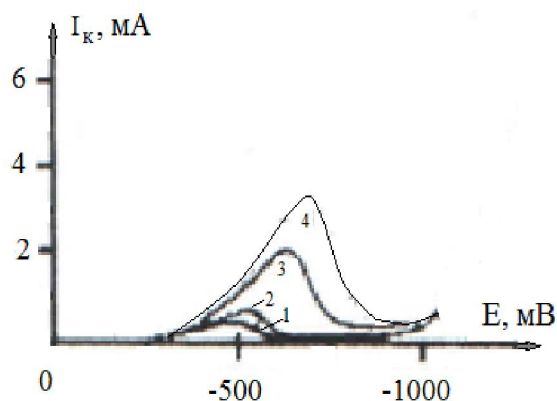
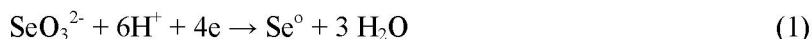


Рисунок 4 – Катодные потенциодинамические поляризационные кривые титанового электрода в сернокислом растворе селена (IV) при разных скоростях развертки потенциала.  $1 \text{ M Na}_2\text{HSeO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $V$ , мВ/с 1 – 15; 2 – 30; 3 – 100; 4 – 150

Полученные поляризационные кривые хорошо согласуются с ходом поляризационных кривых, представленных в работах [1, 18, 19]. Согласно этим работам и полученным результатам процесс восстановления селена в области 1-го максимума при потенциалах  $-375 \div -875 \text{ мВ}$  протекает по уравнению:



При более отрицательных потенциалах селен взаимодействует с атомарным водородом с образованием селеноводорода [6]:



которая легко окисляется с образованием коллоидного селена.

На способ получения порошка селена получен инновационный патент Республики Казахстан [20].

Согласно принятой классификации [21] порошки селена относятся к тонким и весьма тонким порошкам и состоят из кристаллической и аморфных форм селена. Показано, что кристаллическая форма порошка селена образуется в результате электрохимического восстановления селена (IV), а образование аморфной формы предположительно протекает при восстановлении ионов селена (IV) адсорбированным на электроде водородом.

Таким образом, нами впервые исследовано формирование порошка селена при поляризации катодным импульсным током на титановом электроде. Исследованы размеры порошка селена от плотности тока на катоде и установлено, что с повышением последнего дисперсность порошка увеличивается.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баяшов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. «Наука» КазССР, 1989. – С. 172.  
 [2] Баяшов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. «Наука» КазССР, 1990 (для служебного пользования). – С. 107.

- [3] Баешов А., Кожакоев Б.Е., Бейбитова А.Д., Журинов М.Ж., Баешова А.К., Фигуринайте И. Способ получения элементарного селена / А. с. СССР № 1240068 от 20.09.84 (не подлежит публикации в открытой печати). – 2 с.
- [4] Баешов А., Баешова А.К., Рустембеков К. Способ извлечения селена // А. с. СССР № 1233505 от 16.05.84 (не подлежит публикации в открытой печати). – 2 с.
- [5] Баешов А., Дарибаев Ж.Е., Баешова А.К. Способ получения элементарного селена // Предварительный патент РК № 7299 от 11.07.97 опубл. бюл. № 3, 1999.
- [6] Баешов А., Дарибаев Ж.Е., Баешова А.К., Джунисбеков М. Определение шестивалентного селена // Предварительный патент РК № 7235 от 11.07.97 опубл. бюл. № 2, 1999.
- [7] Баешов А., Сарбаева К.Т., Баешова С.А., Журинов М., Серазитдинова Г., Сарбаева Г.Т. Способ получения полиселенида натрия // Предварительный патент РК № 18451 от 17.10.05., бюл. №5, 2007.
- [8] Баешов А., Сарбаева К., Серазитдинова Г., Баешова С.А., Журинов М. Способ получения селенографитового электрода // Предварительный патент РК № 18474 от 17.10.05., бюл. № 5, 2007.
- [9] Баешов А., Сарбаева К.Т., Баешова С.А., Журинов М.Ж. Способ получения селенита натрия // Предварительный патент РК № 18325 от 13.09.05, бюл. №3, 2007.
- [10] Баешов А., Серазитдинова Г., Баешова С.А., Сарбаева К.Т. Способ получения полиселенида натрия // Предварительный патент РК № 18452 от 17.10.05., бюл. № 5, 2007.
- [11] Баешов А., Кожакоев Б.Е., Букетов Е.А. Электрокаталитическое восстановление селена (VI) в соляной кислоте // ДАН СССР. – 1984. – Т. 278, № 3. – С. 646-650.
- [12] Баешов А., Баешова А.К., Букетов Е.А. Анодное поведение селена (VI) в растворах гидроксидов лития, натрия, калия // Цветная металлургия. Изв. ВУЗов. – 1985. – № 2. – С. 66-69.
- [13] Bayeshov A., Ivanov N. Myrzabekov B. Electrochemical behavior of Selenium as Part of Composite Electrode in Sulfuric Acid Medium // Journal of Advances in Chemistry. – 2014. – Vol. 7, №3. – С. 1378-1385.
- [14] Градус Л.Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. – М.: Химия, 1973. – 232 с.
- [15] Вязиков Н.Ф., Ермаков С.С. Металлокерамические материалы и изделия. – М.: Машиностроение, 1977. – 224 с.
- [16] Практикум по прикладной электрохимии / Под ред. В. Н. Кудрявцева, В. Н. Варашаева. – Л.: Химия, 1990. – 266 с.
- [17] Кудрявцев Химия технология селена и теллура. – М.: Металлургия, 1968. – С. 44.
- [18] Сперанская Е.Ф. О природе полярографических волн четырехвалентного селена и теллура // Аналит. химия. – 1962. – Т. 17, вып. 3. – С. 347-357.
- [19] Сперанская Е.Ф. Полярографическое восстановление селенитов и теллуридов на капельных амальгамных электродах // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, вып. 2. – С. 1405-1507.
- [20] Иннов. пат. РК № 27915. Способ получения порошка селена / Баешов А.Б., Абижанова Д.А., Асабаева З.К., Ногербеков Б.Ю. Бюл. № 12 от 25.12.2013 г.
- [21] Буланов В.Я., Кватер Т.В., Долгалъ Т.А., Угольников Т.А., Акименко В.Б., Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – С. 6.

## REFERENCES

- [1] Bayeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. Electrochemistry of selenium, tellurium and polonium. *Almaty: KazSSR, 1989*, 172 p. (in Russ.).
- [2] Bayeshov A.B. Electrochemical methods for the extraction of copper, chalcogen and synthesis of compounds. *Nauka KazSSR, 1990*. 107. (in Russ.).
- [3] Bayeshov A.B., Kozhakov B.Ye., Beybitova B.Ye., Zhurinov M.Zh., Bayeshova A.K., Figurinayte I. A method for producing elemental selenium. *Certificate of authorship. USSR № 1240068, 20.09.84* (is not subject to the publication in the press). 2 p. (in Russ.).
- [4] Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Rustembekov K. The method of extraction of selenium. *C.a. USSR № 1233505, 16.05.84* (is not subject to the publication in the press). 2 p. (in Russ.).
- [5] Bayeshov A.B., Daribayev Zh.Ye., Bayeshova A.K. A method for producing elemental selenium. *The provisional patent RK № 7299. Bull. № 3, 1999*. (in Russ.).
- [6] Bayeshov A.B., Daribayev Zh.Ye., Bayeshova A.K., Dzhunisbekov M. Determination of hexavalent selenium. *The provisional patent RK № 7235. Bull. № 2, 1999*. (in Russ.).
- [7] Bayeshov A.B., Sarbayeva K.T., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh., Serazitdinova G., Sarbayeva G.T. The method for producing sodium polyselenium. *The provisional patent RK № 18451. Bull. №5, 2007*. (in Russ.).
- [8] Bayeshov A.B., Sarbayeva K.T., Serazitdinova G., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. A method for producing a graphite selenium electrode. *The provisional patent RK № 18474. Bull. № 5, 2007*. (in Russ.).
- [9] Bayeshov A.B., Sarbayeva K.T., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh. The method for producing sodium selenite. *The provisional patent RK № 18325. Bull. №3, 2007*. (in Russ.).
- [10] Bayeshov A.B., Serazitdinova G., Bayeshova A.S., Sarbayeva K.T. The method for producing sodium polyselenium. *The provisional patent RK № 18452. Bull. № 5, 2007*. (in Russ.).
- [11] Bayeshov A.B., Kozhakov B.Ye., Buketov B.Ye. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR, 1984*, .278, 3, P. 646-650. (in Russ.).
- [12] Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Buketov Ye.A. *Non-ferrous metallurgy, of the universities, №2, 1985*, .66-69. (in Russ.).
- [13] Bayeshov A.B., Ivanov N. Myrzabekov B. *Journal of Advances in Chemistry, Vol. 7, № 3, 2014*. P.1378-1385. (in Eng.).
- [14] Gradus L.Ya., Manual by dispersive analysis by microscopy variance. *M.: Chemistry, 1973*, 232 p. (in Russ.).
- [15] Vyazikov N.F., Yermakov S.S. Metal-ceramic materials and products. *M.: Mechanical engineering, 1977*, 224 p. (in Russ.).
- [16] Workshop on Applied Electrochemistry edited by Kudryavtsev V.N., Varapayev V.N. L.: *Chemistry, 1990*, 266 p. (in Russ.).
- [17] Kudryavtsev V.N. Chemical technology of selenium and tellurium. *M.: Metallurgy, 1968*, 44 (in Russ.).

[18] Speranskaya Ye.F. About the nature of polarographic waves tetravalent selenium and tellurium. *Analytical chemistry*, 1962, 17, I.3., 347-357 (in Russ.).

[19] Speranskaya Ye.F. Polarographic reduction of selenite and tellurites on drip amalgam electrodes. *Electrochemistry*, 1967, .3, I.2, 1405-1507 (in Russ.).

[20] Innovative patent RK PK № 27915. A method of producing selenium powder. Bayeshov A.B., Abizhanova D.A., Asabayeva Z.K., Nogerbekov B.Yu. Bull. № 12 by 25.12.2013 (in Russ.).

[21] Bulanov V.Ya., Kvater T.V., Dolgal' T.A., Ugol'nikov T.A., Akimenko V.B. Diagnosis of metal powders. *M.: Nauka*, 1973, 232 p. (in Russ.).

## **СЕЛЕН (IV)-ТІҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ КАТОДТЫ ИМПУЛЬСТІ ТОК АРҚЫЛЫ ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕ СЕЛЕН ҰНТАҚТАРЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУЫ**

**Ногербеков Б.Ю., Басшов Ә.Б., Абдувалиева У.А.,  
Әбіжанова Д.Ә., Жұрынов М.Ж., Кучма А.А.**

Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** селен, ұнтақ, ток, импульс, электрохимия, поляризация, тотықсыздану, потенциал.

**Аннотация.** Мақалада катодты импульсті токпен поляризациялау арқылы селен ұнтақтарын алу бойынша жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижелері келтірілген. Селеннің күкірт қышқылды ортада титан электродында түсірілген потенциодинамикалық поляризациялық қисықтарына потенциал беру жылдамғының әсері қарастырылды. Потенциал беру жылдамғы 15-тен 150 мВ/с-қа өскен сайын тасымалдау ток максимумдарының өсетіндігі және максимум потенциал мәндерініңтеріс бағыт аумағына ығысатындығы анықталды. Зерттеу барысында алынған селен ұнтақтарының мөлшері 16 - 7 мкм аралығында болатындығы және импульсті токтың тығыздығына тәуелді екендігі көрсетілді. Селенді катодты импульсты ток арқылы электрохимиялық поляризациялау кезінде күкірт қышқылды ерітіндісінде оның кристалды және аморфты ұнтақтары түзілуі мүмкіндігі көрсетілді. Титан электродындағы адсорбцияланған активті сутек селен (IV) иондарын тотықсыздандыру арқылы оның аморфты ұнтақтарының түзілуіне алып келеді. Ал селен (IV)-тің электрохимиялық жолмен тотықсыздануы кезінде зерттелініп отырған халькогендің кристалл күйіндегі ұнтақтарының түзілуі байқалады. Сонымен, алғаш рет катодты импульсты токпен поляризациялау арқылы селен ұнтақтарының түзілу процесері зерттелді. Селен ұнтақтарының мөлшері ток тығыздына тәуелді екендігі және оның мәні өскен сайын ұнтақтардың дисперстілігі де өсетіндігі анықталды.