А.Б. БАЕШОВ, Н.С. ИВАНОВ,Т.Э. ГАИПОВ, У.А. АБДУВАЛИЕВА

(АО «Институт Органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского», г. Алматы)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНА В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Аннотация

Исследовано электрохимическое поведение элементного селена в сернокислом растворе методом электролиза в гальваностатических условиях. Изучено влияние плотности тока, концентрации серной кислоты и температуры электролита, продолжительности электролиза на выход по току (ВТ) окисления и восстановления селена. Показано, что селен проявляет высокую электрохимическую активность в составе селен-графитового электрода.

Ключевые слова: электрохимия, селен, композиционный селен-графитовый электрод.

Тірек сөздер: электрохимия, селен, композитті селен-графит электроды.

Keywords: electrochemistry, selenium, composite selenium - a graphite electrode.

Вопросами электрохимического поведения селена и его соединений занимался ряд ученых [1, 2]. Еще в XIX веке (1829) учеными были сделаны попытки получения селена электрохимическим методом. (Магнус, позднее Бертолет). Позднее в трудах [3, 4] были опубликованы работы, которые отражали неоднозначные данные. Причиной этому являются неучтенные к тому времени полупроводниковые свойства селена, а также пребывание последнего в разных аллотропических модификациях.

Цель данной работы заключается в исследовании электрохимического поведения элементарного селена в составе композиционного электрода в сернокислых растворах при электрохимической поляризации. Композиционный селен-графитовый электрод был изготовлен по специально разработанному методу профессором А. Баешовым с сотрудниками [5]. Одним из существенных преимуществ данного электрода является его малоотходность, т.к. осыпающийся на дно в процессе электролиза порошок графита может повторно использоваться для приготовления селен-графитового электрода. Кроме того, метод позволяет сформировать электрод с развитой поверхностью без дополнительного связующего компонента при атмосферном давлении и невысокой температуре [5-7].

В качестве анода и катода использовались сера-графитовые композиционные электроды. Одновременно исследовались и анодное окисление и катодное восстановление селена.

Изучены такие параметры, как зависимость ВТ растворение селена от плотности анодного и катодного токов, концентрации серной кислоты, продолжительности электролиза и температуры электролита. Электролиз проводили в электролизере с разделенными электродными пространствами с герметизированной катодной камерой (рисунок 1). В качестве электродов использовали селенграфитовые электроды, так как высокое сопротивление селена (10^5 - 10^{11} ом ·см) затрудняет использование чистого селена в качестве анода и катода.

1- термостатированный электролизер с разделенными электродными пространствами;
2- 2 и 3 – композиционные селен-графитовые электроды;
3- 4- катионитовая мембрана МК – 40;
4- 5 – стакан с раствором сульфата меди (II)
5- для улавливания селеноводорода

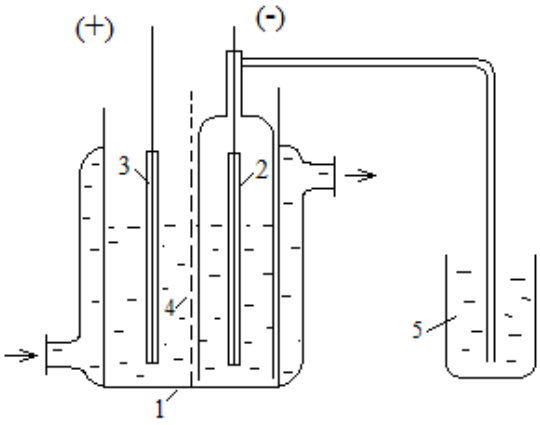


Рисунок 1 – Электролизер для исследования электрохимического поведения селена

Поэтому были использованы композиционные электроды, состоящие из смеси селена с графитом, соотношение (вес) Se:C = 1:1. Как показали предварительные исследования, при поляризации селенграфитового электрода в катодном пространстве селен восстанавливается до селенид-ионов и сразу же взаимодействует с ионами водорода, образуя селеноводород, а в анодном пространстве селен растворяется с образованием селенит- и селенат-ионов.

В сернокислом растворе при катодной поляризации наблюдается интенсивное восстановление селен-электрода с образованием селеноводорода по реакции:

$$Se + 2e^- \rightarrow Se^{2-} \quad (1)$$

$$Se^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2Se \quad (2)$$

Образовавшийся на катоде селеноводород через газовую трубку улавливался слабокислым раствором сульфата меди (II). Свежеобразованный селеноводород, взаимодействуя с сульфатом меди, образует порошок селенида меди по реакции:

$$H_2Se + CuSO_4 \rightarrow CuSe + H_2SO_4 \quad (3)$$

Рентгенофазовым методом установлено, что полученный порошок имеет состав CuSe (рис. 2).

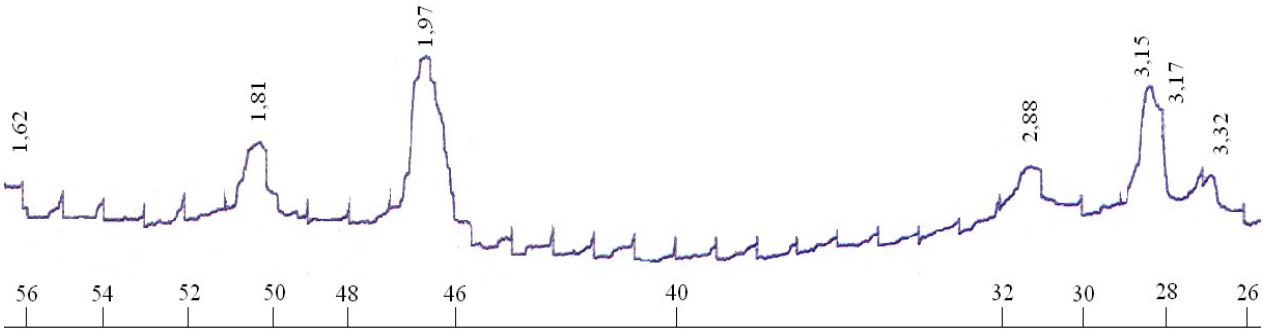


Рисунок 2 – Рентгенограмма селенида меди, номер картотеки: (ASTM 34-171; 20-1020)

По окончании процесса электролиза в улавливающем H_2Se из католита слабокислом растворе определяли количество селенида меди гравиметрическим методом.

В анодном пространстве наблюдается интенсивное растворение селена в составе композиционного электрода с образованием селенистой кислоты или смеси селенистой и селеновой кислот.

$$Se + 3H_2O - 4e \rightarrow H\,SeO_3^- + 5H^+ \quad E° = +0{,}778В \qquad (4)$$

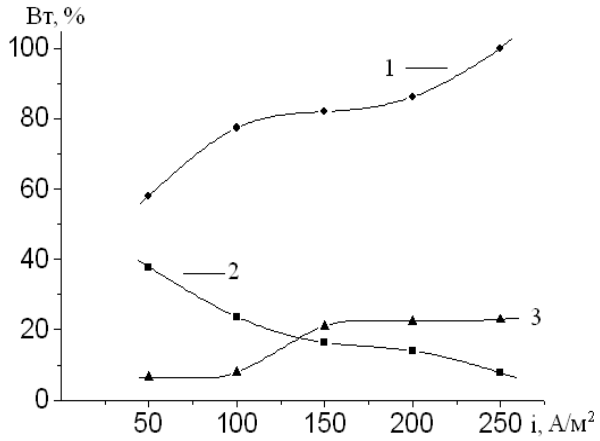
Общее содержание ионов селена анодного пространства определяли титриметрическим методом.

$$Se + 4H_2O - 6e \rightarrow SeO_4^{2-} + 8H^+ \quad E° = +0{,}877В \qquad (5)$$

Влияние плотности тока на электрохимическое поведение селена показано на рисунке 3. Как видно, с увеличением анодной плотности тока ВТ образования селенит-иона увеличивается (рисунок 3, кривая 1). Проведенные анализы показывают, что образование селенат-ионов очень незначительно. В катодном пространстве с увеличением плотности тока образование селеноводорода уменьшается (рисунок 3, кривая 2), по-видимому, это связано с частичным окислением селеноводорода растворимым кислородом и образованием элементарного красного селена. В связи с этим ВТ образования коллоидного селена с увеличением плотности тока растет (рисунок 3, кривая 3).

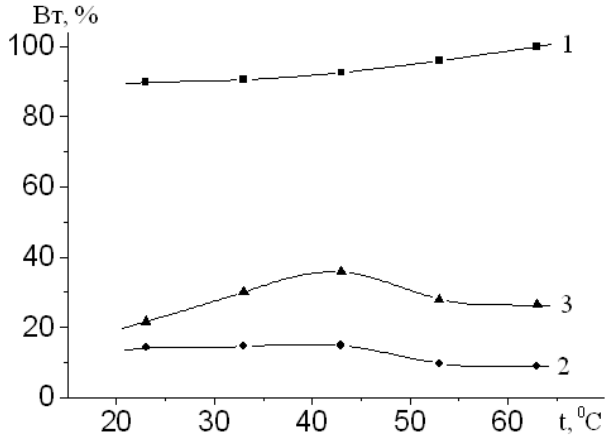
Следует отметить, что в аналогичных условиях без наложения поляризации, при комнатной температуре композиционный селен-графитовый электрод практически не растворяется и раствор остается бесцветным.

Изучение влияния температуры раствора на электродные процессы показало, что с ее увеличением ВТ окисления селена незначительно растет (рисунок 4, кривая 1), а при катодной поляризации до 43 ^{0}С ВТ образования селеноводорода и красного аморфного селена незначительно растет, затем снижается. Дальнейшее повышение температуры электролита до 63°С ведет к понижению ВТ образования селеноводорода, что объясняется протеканием побочных реакций, т.е. снижением перенапряжения реакции восстановления ионов водорода.



H_2SO_4=1M; τ= 0,5 ч.; t= 23^{0}C

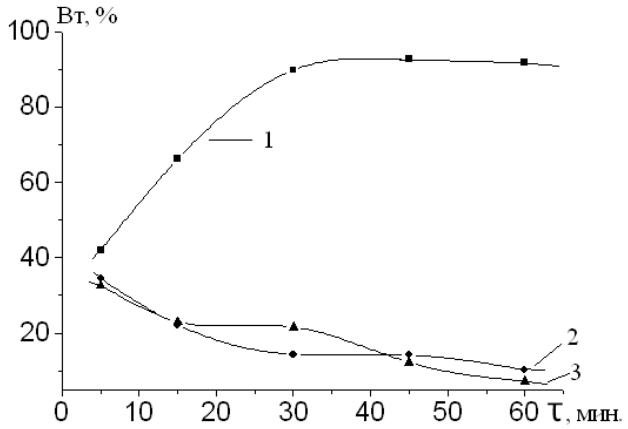
Рисунок 3 – Влияние плотности тока на ВТ растворения селена: 1 – селенит ион на аноде; 2 – селеноводород; 3 – красный коллоидный селен



i = 150 А/м^2; C(H_2SO_4)=0,5M; τ= 0,5 ч.

Рисунок 4 – Зависимость выхода по току растворения селена от температуры раствора: 1 – селенит ион; 2 – селеноводород; 3 – красный коллоидный селен

Исследование влияния продолжительности электролиза на электродные процессы элемен-тарного селена проводились в пределах 5-60 минут (рисунок 5).



i= 150 А/м^2; C(H_2SO_4)=0,5М; t= 23^{0}C

Рисунок 5 – Влияние продолжительности электролиза на ВТ селена:

1 – селенит ион; 2 – селеноводород; 3 – красный коллоидный селен

Установлено, что с увеличением продолжительности электролиза ВТ окисления селена с образованием селенит-ионов на аноде увеличивается до 30 минут, а затем практически остается постоянным (рисунок 5, кривая 1). Тогда как ВТ восстановления селена с образованием селеноводорода уменьшается, что связано с пассивацией электрода (рисунок 5, кривые 2, 3).

Таким образом, впервые исследовано электрохимическое поведение селена в составе композиционного электрода в сернокислой среде методом гальваностатического электролиза и установлены закономерности растворения селена на аноде и катоде в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1 Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. – Алма-Ата.: Наука, 1989. -170 с.

2 Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. 2-е изд., перераб.и доп. –М.: Металлургия , 1968. -339 с.

3 Fink C.S. Alpern D.K. Trans. Amer. Electrochem. Soc. -1932, v. 62, -p. 369.

4 Sella G. Ricerca Scient... -1939, v. 10, -p. 1193.

5 Баешов А., Сарбаева Қ.Т., Серазитдинова Г., Баешова А. Способ получения селенографитового электрода / Предпатент РК № 18474, бюл. № 5, 2007.

6 Баешов А., Бейбитова А.Д., Журинов М.Ж., Баешова А.К., Лисова И.В. Электрохимическое поведение серы, селена, теллура и их кислородных соединений в водных растворах // Тез.докл. VII Всес. конф. по электрохимии, т.2- Черновцы, 1988.-86 с.

7 Баешов А.Б.,Серазитдинова Г.Ш., Баешова С.А. Изучение электрохимического поведения селенового электрода в кислых растворах при анодной поляризации. Доклады НАН РК, 2005, №4, -с. 85.

REFERENCES

1 Bayeshov A. Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I.Elektrokhimiya of selenium, tellurium and polonium. – Alma-Ata. : Science, 1989. -170 pages.

2 Kudryavtsev A.A. Chemistry and technology of selenium and tellurium. 2nd prod. перераб.и additional – M: Metallurgy, 1968. -339 pages.

3 Fink C.S. Alpern D.K. Trans. Amer. Electrochem. Soc. -1932, v. 62, - p. 369 .

4 Sella G. Ricerca Scient... -1939, v. 10, - p. 1193 .

5 Bayeshov A. Sarbayeva Қ. T. Serazitdinova G., Bayeshova A. Way of receiving a selenografitovy electrode / Predpatent of RK No. 18474, bulletin No. 5, 2007.

6 Bayeshov A. Beybitova A.D. Zhurinov M.Zh., Bayeshova A.K. Lisova I.V. Electrochemical behavior of sulfur, selenium, tellurium and their oxygen connections in water solutions//Tez.Dokl. VII Vses. конф. in electrochemistry, т.2-Chernovtsy, 1988.-86 pages.

7 Bayeshov A.B. Serazitdinova G. Sh., Bayeshova S. A. Studying of electrochemical behavior of a selenic electrode in sour solutions at anode polarization. HAH PK reports, 2005, No. 4, - page 85.

Ә.Б. Баешов, Н.С. Иванов, Т.Э. Гаипов, У.А. Абдувалиева

«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ

СЕЛЕННІҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Резюме

Селеннің электрохимиялық қасиеті күкірт қышқылы ерітіндісінде гальваностатикалық электролиз әдісі арқылы зерттелді. Селеннің тотығу және тотықсыздану ток шығымына (ТШ) ток тығыздығының, күкірт қышқылы концентрациясының және температурасының, электролиз ұзақтығының әсері зерттелді. Селен селен-графит электроды құрамында жоғары электрохимиялық белсенділік көрсететіндігі анықталды.

Тірек сөздер: электрохимия, селен, композитті селен-графит электроды.

A.B. Bayeshov, N.S. Ivanov, T.E. Gaipov, U.A. Abduvaliyeva

(JSC Institute of the Organic Catalysis and Electrochemistry of D. V. Sokolsky, Almaty)

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SELEN IN SULFURIC ACID SOLUTION

Summary

It was investigated electrochemical behaviour of selen in sulfuric acid on polyarization by direct current. Influence of density of current, concentration of sulfuric acid and temperature of electrolyte, electrolysis duration on an exit on current of oxidation and selenium restoration is studied. It is shown that selenium shows high electrochemical activity in structure selenium - a graphite electrode.

Keywords: electrochemistry, selenium, composite selenium - a graphite electrode.

Поступила 22.09.2013 г.