

УДК 541.13

Ә.Б. БАЕШОВ, Д.Ә. ӘБІЖАНОВА, Н.С. ИВАНОВ,
Б.Ю. НӨГЕРБЕКОВ, З.Қ. АСАБАЕВА

ҚЫШҚЫЛ ОРТАДА КАТОДТЫ ИМПУЛЬСТІ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТИТАН ЭЛЕКТРОДЫНДА СЕЛЕНИТ ИОНДАРЫНЫҢ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

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

Импульсты токпен поляризацияланған титан электродында Se (IV) иондарының катодты тотықсыздануы күкірт қышқылы ерітіндісінде жүргізілді. Бұл кезде элементті селен ұнтақтарының түзілетіндігі анықталды. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына электрохимиялық негізгі параметрлердің әсері қарастырылды: ток тығыздығы, күкірт қышқылы мен селенді қышқылы концентрациясы, электролит температурасы. 20°C кезінде селеннің аморфты, ал 90°C кезінде – кристалдық түрлендірулер түзілетіні белгілі болды.

Селен және оның қосылыстарын қолдану олардың жартылай өткізгіштік қасиеттеріне негізделген. Сондықтан өндірілетін селен мөлшерінің жартысынан көбі, электронды техника өндірістерінде қолданылады. Айта кететін болсақ, бұл элемент белгілі болғаннан кейін жүз жылдай өнеркәсіпте қолданыс таба алмай келген [1].

Қазіргі таңда сулы ортада жүретін химиялық үдерістер – металлургия және химия технологияларында кеңінен қолданылуда. Халькогендер технологиясында – селен, теллур, күкірт және олардың қосылыстарының гидрохимиялық тотығу-тотықсыздану үдерістерін зерттеу маңызды орын алып келеді.

Сирек кездесетін халькоген болып табылатын – селен химиясы, бір жарым ғасырдан бері зерттеушілердің назарын өзіне аударып келеді. Өйткені, селен мен оның қосылыстары өзінің жартылай өткізгіштік қасиеттеріне орай, телерадиоэлектроника өнеркәсібінде, есептеу мен ғарыштық техникада және басқа маңызды салаларда кең қолданыс тауып келеді.

Селен және оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттерін көптеген ғалымдар жүйелі түрде зерттеп келеді [1, 2]. Селенді электрохимиялық жолмен алуға, XIX ғасырда-ақ (1829 ж.) алғашқы талаптанған ғалымдар – Магнус, кейінірек Бертолет болды. Мұнан кейінгі ғылыми жұмыстар тек XX ғасырдың басында ғана жүргізіле бастады.

Мюллердің көрсетуі бойынша, селенит иондары төмендегі реакция бойынша катодта тотықсызданады және анодта тотыға алады [3]:



Қышқылды ортада Se (IV) иондары және элементті селен селенді сутекке дейін тотықсыздана алады:



Ал түзілген селенді сутек селен (IV) иондарымен әрекеттесіп (диспропорцияланып) элементті селен ұнтақтарын түзе алады:



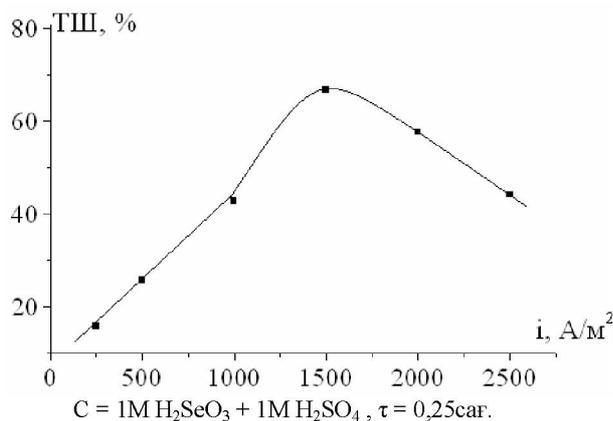
Селеннің әртүрлі аллотропиялық түрлендірулерінің түзілуі, оны электрохимиялық жолмен катодта тотықсыздану кезінде де байқалды. Негізінен селеннің қызыл аморфты немесе сұр гексагональды формаларының түзілуі, бірінші кезекте, температураға тәуелді екендігі анықталды.

Электролиз үрдістері тиімді жүру үшін стационарлы тұрақты токты қолдану әрдайым қолайлы бола бермейді. Осыған орай, соңғы электрохимиялық үрдістер саласындағы ғылыми зерттеу жұмыстарында, металдар, металлоидтар және олардың қосылыстарының электрохимиялық қасиетін стационарлы емес ток қатысында зерттеу үлкен қызығушылық тудырып келеді.

Стационарлы емес электролиздің ерекшелігі – электрохимиялық тізбекте, ерітінділерде, электродта және электрод-электролит қабаттарындағы фазааралық шекарада бағытталған электрохимиялық реакциялардың жүзеге асуына қолайлы жағдай туғыза алатындығы белгілі.

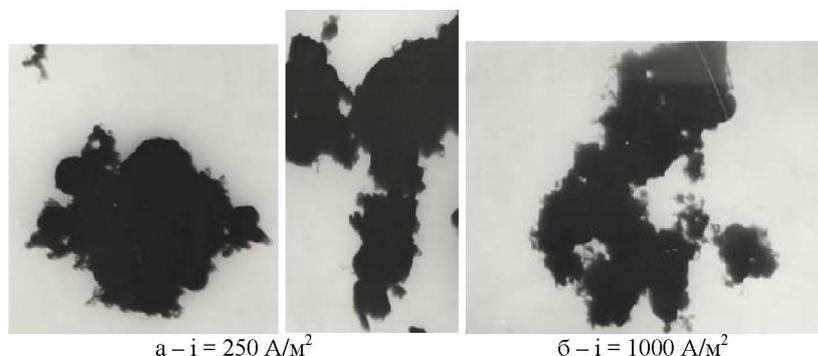
Селен (IV) иондарының катодты тотықсыздануы, катодты импульсті токпен поляризациялау кезінде жүргізілді. Жиілігі 50 Гц импульсті катодты ток электрохимиялық тізбекке тізбектеліп жалғанған диод (Г246) арқылы алынды және ол осциллограф арқылы бақыланып отырылды. Алдымен селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері қарастырылды. Электролиз электрод аралығы бөлінбеген, көлемі 130 мл электролизерда жүргізілді. Катод ретінде титан 5,6 (см²), ал анод ретінде платина (1см²) электродтары қолданылды. Негізгі зерттеулерде электролит ретінде 1М селенді және 1М күкірт қышқылдарының аралас ерітіндісі қолданылды. Электролизден кейінгі алынған ұнтақ центрифуга арқылы толығымен бөліп алынды да, дистилденген сумен шайылды, содан кейін ғана кептірілді.

1-суретте көрініп тұрғандай, селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымы алдымен өсіп, содан кейін төмендейді. Бұл құбылысты, жоғары ток тығыздығында поляризацияланған электродта түзілетін селеннің жартылай өтгізгіштік қасиеті мен катод жартылай периодында сутегі иондарының бөліну реакциясы үлесінің артуымен түсіндіруге болады:



1-сурет. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері

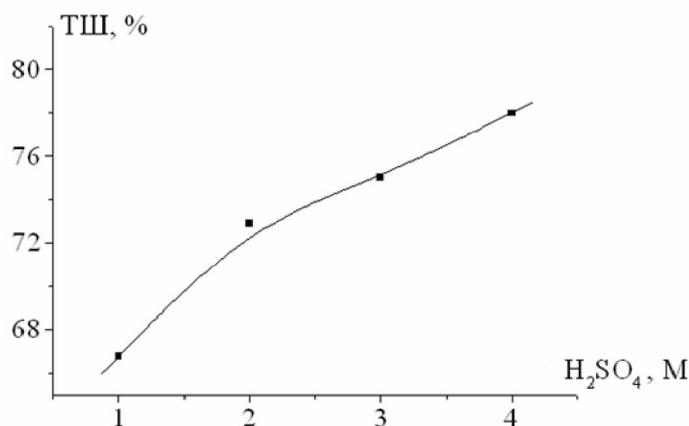
2-суретте 250 А/м² және 1000 А/м² ток тығыздығында алынған селен ұнтақтарының микросуреттері көрсетілген.



2-сурет. Селен ұнтақтарының микросуреттері (3200-ге үлкейтілген)

Үлгілер мөлшерлері $i = 250 \text{ A/m}^2$ болған кезде 30 нм-ден 100 нм-ге дейін, ал $i = 1000 \text{ A/m}^2$ кезде 30-50 нм-ден 200 нм-ге дейінгі мөлшерлерге ие олар тығыз дөңгелек формалы тығыз агрегаттардан тұрады.

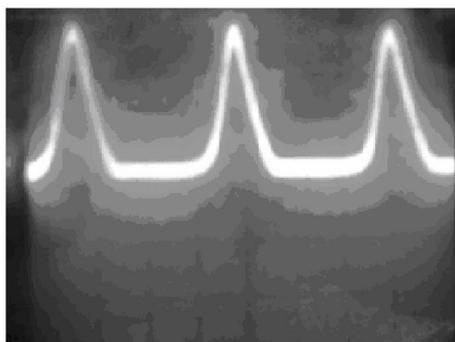
Сонымен қатар селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына электролит концентрациясының әсері қарастырылды. Алдымен күкірт қышқылының әсері зерттелді. 3 – суретте көрініп тұрғандай, күкірт қышқылының концентрациясы өскен сайын селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымы өседі.



$$C = 1\text{M H}_2\text{SeO}_3, i = 1500 \text{ A/m}^2, \tau = 0,25\text{сaг.}, t = 20\text{eC}$$

3-сурет. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері

Содан кейін селен қышқылы концентрациясының әсері қарастырылды. 1- кестеде көрініп тұрғандай, селен қышқылы концентрациясы өскен сайын ток бойынша шығым төмендейді, ал 4M H_2SeO_3 кезінде үдеріс тоқтап, кернеудің күрт өсуі байқалады. Бұл құбылысты былай түсіндіруге болады. Жоғары концентрацияда титан электродының беті диэлектрик болып табылатын селен қабатымен қапталады да, осыған байланысты электрохимиялық тізбекте токтың өтуі тоқталады. Сол себепті электролиз үдерісі тоқтайды. 4-суретте электролиз кезіндегі электрохимиялық тізбектен өтіп жатқан импульсті ток осциллограммасы көрсетілген.



$$C = 1\text{M H}_2\text{SeO}_3 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4, i = 1500 \text{ A/m}^2, t = 20\text{eC}$$

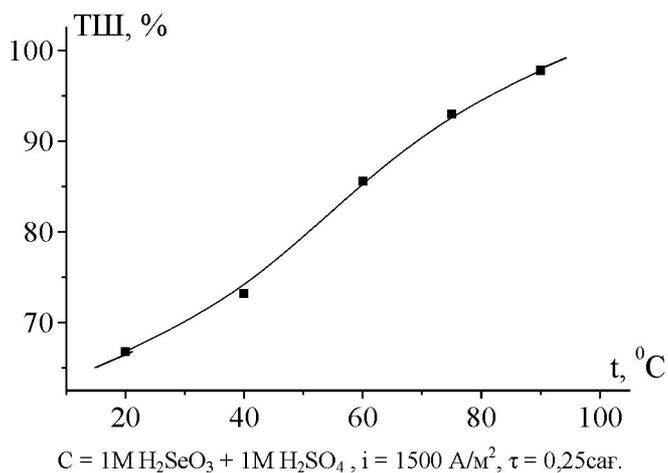
4- сурет. Электролиз кезіндегі электрохимиялық тізбектен өткен импульсті ток осциллограммасы

1-кесте. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына селен қышқылы концентрациясының әсері:
 $1\text{M H}_2\text{SO}_4, i = 1500 \text{ A/m}^2, \tau = 0,25\text{сaг.}, t = 20^\circ\text{C}$

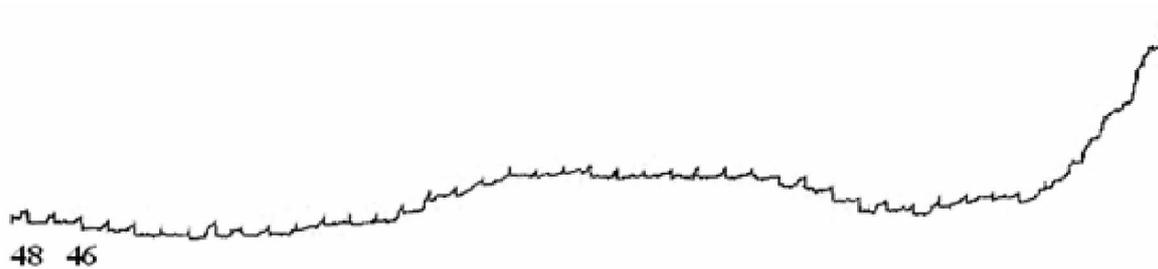
$C(\text{H}_2\text{SeO}_3)$, M	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
BT, %	66,8	63,2	60,2	45,1	37,0	0,0

Осы тәжірибелердегі оңтайлы мәндерді пайдалана отырып, электролит температурасының әсерін зерттедік. 5-суретте көрініп тұрғандай, электролит температурасының жоғарылауымен

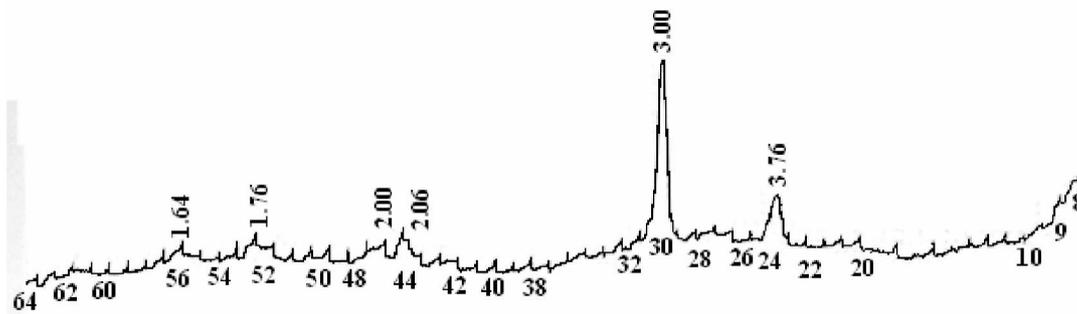
селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымының жоғарылайтындығы анықталды. Демек катодты импульсті токпен поляризацияланған кезде селен ұнтақтарының түзілуіне, ерітінді температурасы елеулі әсер етеді. Температура 20°C мен 75°C аралығында селеннің қызыл аморфты ұнтағы, ал 90°C кезінде селеннің кристалды ұнтақтарының түзілетіні анықталды. Алынған ұнтақтар рентгендік-фазалық талдауға берілді. Рентгендік-фазалық талдау ДРОН – 4 – 0.7 дифрактометрінде жүргізілді. Американдық картотека ASTM эталонымен салыстырыла жасалынды. Селен ұнтақтарының рентгенограммасы 6 және 7-суреттерде көрсетілген.



5-сурет. Селен ұнтақтары түзілуінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері



6-сурет. Катодты импульсті токпен поляризацияланған титан электродында температура 20°C кезінде алынған селен ұнтақтарының рентгенограммасы



7-сурет. Электролит температурасы 90°C кезінде алынған селен ұнтақтарының рентгенограммасы

Қорыта айтқанда, зерттеулер нәтижелері, қышқыл ортада катодты импульсті токпен поляризацияланған титан электродында селен ұнтақтарының түзілуі қарқынды жүретінін көрсетті. Түзілген селеннің түрлендіруіне температураның әсер ететіндігі анықталды. Температура 20°C кезінде аморфты, ал 90°C кезінде селен ұнтақтарының кристалдық түрлендіруінің түзілетіндігі көрсетілді.

ӘДБИЕТ

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. Козырева Т.А, Грейвер Т.Н. К электрохимическому выделению селена из карбонатных растворов (Анодный процесс)// Журнал прикладной химии. Том LV. 1982. №9. С. 1999.

REFERENCES

1. Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh., Zhdanov S.I. Electrochemistry of selenium, tellurium and polonium. Alma-Ata: Nauka, 1989. -170p. (in Russ).
2. Kudryavtsev A.A. Chemistry and Technology of selenium and tellurium. 2-nd ed., redesigned and enlarged. -M.: Metallurgy, 1968. -339 p. (in Russ).
3. Kozyreva T.A., Greiver T.N. By the electrochemical separation of selenium from the carbonate solution (anodic process). Journal of Applied Chemistry. Volume LV, № 9, 1982, p. 1999. (in Russ).

Baeshov A.B., Abizhanova D.A., Ivanov N.S., Nogerbekov B.UY., Asabaeva Z.K.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕЛЕНИТ ИОНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ КАТОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ

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

Исследовано восстановление Se (IV) в сернокислом растворе при поляризации катодным импульсным током. Показано, что на титановом электроде образуются дисперсные порошки селена. Исследовано влияние основных электрохимических параметров на выход по току формирования порошков селена: плотности тока, концентрации серной и селенистой кислот, температуры электролита. Установлено, что при 20°C формируется аморфный селеновый порошок, а при 90°C – кристаллическая модификация селена.

Bayeshov A.B., Abizhanova D.A., Ivanov N.S., Nogerbekov B.UY., Asabaeva Z.K.

RECOVERY SELENIUM IONS ON THE TITANIUM ELECTRODE POLARIZATION
CATHODE PULSE CURRENT IN AN ACIDIC MEDIUM

«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V. Sokolsky», Almaty

The reduction of Se (IV) in the polarization of the cathode pulse current in sulfuric acid solution. It is shown that the electrode is formed on the titanium dispersion powders of selenium. The effect of various parameters on the formation of the current output of selenium powder: the current density, concentration of sulfuric and selenious acids, the temperature of the electrolyte. Found that at 20 °C is formed by an amorphous selenium powder, and at 90 °C the crystalline modification of selenium.