

Б.Ю. НОГЕРБЕКОВ, А.Б.БАЕШОВ, Д. А. АБИЖАНОВА,

Е. А. ТАШЕНОВ, У.А. АБДУВАЛИЕВА, А.А. КУЧМА

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

ОСАЖДЕНИЕ СЕЛЕНА (IV) В ПОРОШКООБРАЗНОЙ ФОРМЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ КАТОДНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Аннотация

Изучено осаждение селена (IV) в порошкообразной форме при изменении плотности импульсного тока титановом катоде. Показано, что с увеличением плотности импульсного тока $> 100 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ порошки селена осаждаются в кристаллической и аморфной формах.

Ключевые слова: селен (IV), катодно-импульсный ток, поляризация.

Тірек сөздер: селен (IV), катодты-импульсті ток, поляризация.

Keywords: selenium (IV), cathodic and pulse current, polarization.

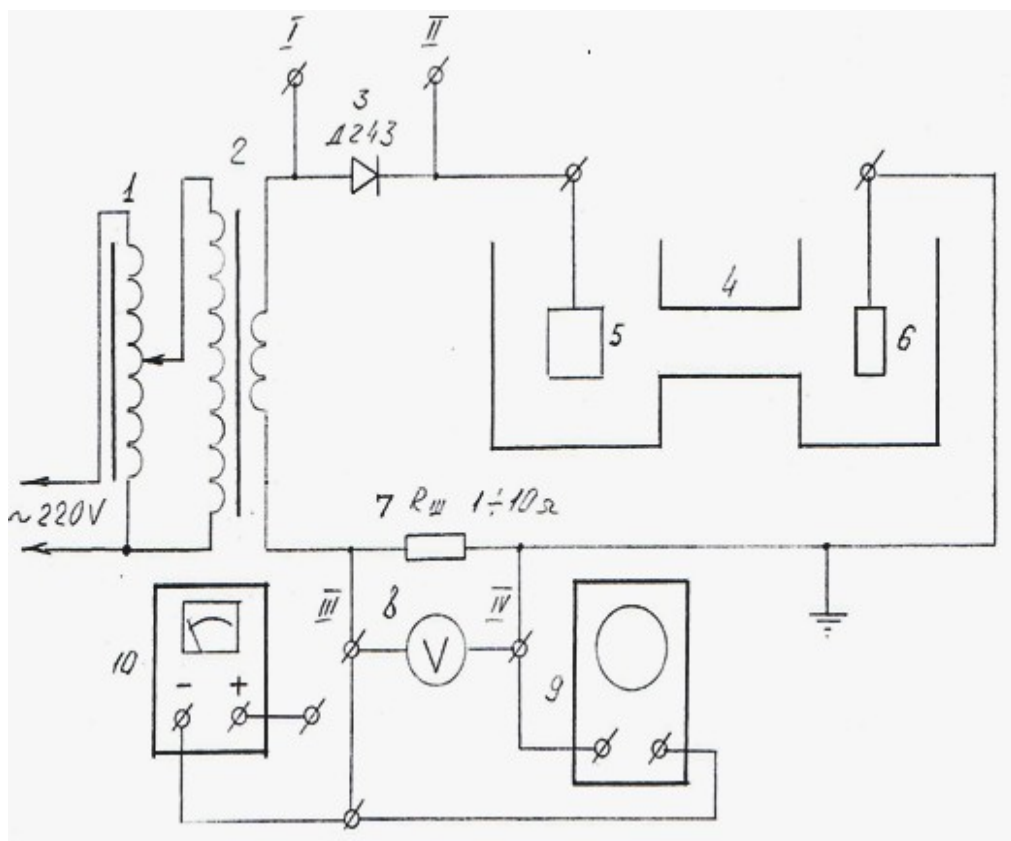
В электрохимической системе Ti(катод) –Se(IV) - SO_4^{2-} - H_2O – Pt под действием катодного импульсного тока были получены порошки селена [1]. Средний размер частиц порошков в зависимости от плотности тока изменялся в пределах от 7 до 16 мкм. Выход по току составлял 68% при $I = 1500 \text{ Ам}^{-2}$ и температура 20°C . В состав электролита входили одномолярные растворы селенистой и серной кислот. Порошки от электролита отделялись центрифугированием, промывались водой и высушивались.

С целью изучения осаждения селена в порошкообразной форме на титановом электроде под действием импульсного тока была разработана конструкция установки, схема которой приведена на рисунке 1.

Данная блок-схема позволяет с помощью осциллографа (9) визуально контролировать форму как импульса напряжения, так и форму импульса тока при каждом конкретном значении.

Использование электролизера, в котором соединение катодного и анодного пространства осуществлялось посредством патрубка ограниченного сечения позволяло отслеживать катодное осаждение селена в порошкообразной форме на титановом электроде без конвенционного перемещения электролита. Площадь титанового электрода составляла $0,74 \text{ см}^2$.

Использование электролизера данной конструкции позволило отметить следующее: на катоде осаждаются порошки селена, как в кристаллической, так и аморфной форме.



- 1- автотрансформатор, 2- изолирующий трансформатор, 3-выпрямляющий диод, 4- электролизер,
 5 – титановый электрод, 6-платиновый электрод, 7- шунт с полиномом, 8– вольтметр переменного (постоянного) тока,
 9-осциллограф, 10-источник постоянного тока

Рисунок 1 - Схема установки для проведения исследований с использованием импульсного тока

в процессе катодного восстановления селена (IV) в виде порошка

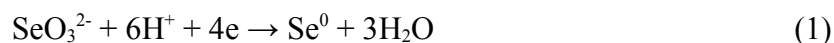
В таблице 1 приведены данные по характеристике порошков селена, полученных при различных плотностях тока при $t = 20^{\circ}\text{C}$.

Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме на титановом электроде $d = 2.9\text{мм}$ в электролите, содержащем 1M NaHSeO_3 и $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ с использованием потенциостата марки Interface 1000 (Gamry-Instruments) по методике, изложенной в работе [2]. В качестве электрода сравнения был использован хлорсеребряный электрод.

Как показал рентгеноструктурный анализ, порошки селена состоят из кристаллической формы селена, имеющие черный цвет. С повышением плотности тока

более 100 Ам⁻² средний диаметр частиц порошка снижается от 16 до 7 мкм и в них наблюдаются частицы красного цвета, соответствующие аморфной форме. При этом в катодном пространстве электролита появляется жёлтая окраска.

На снятых поляризационных кривых (рисунок 2) образуются 2 максимума: в области потенциалов -375 ? -875 мВ и в области потенциалов -1650?-2000 мВ, что хорошо согласуется с ходом поляризационных кривых представленных в работах [3-5]. Согласно этим работам и полученным результатам процесс восстановления селена в области 1-го максимума протекает по уравнению:



При более отрицательных катодных потенциалах выделяющийся селен взаимодействует с атомарным водородом с образованием газообразного селеноводорода [4]:



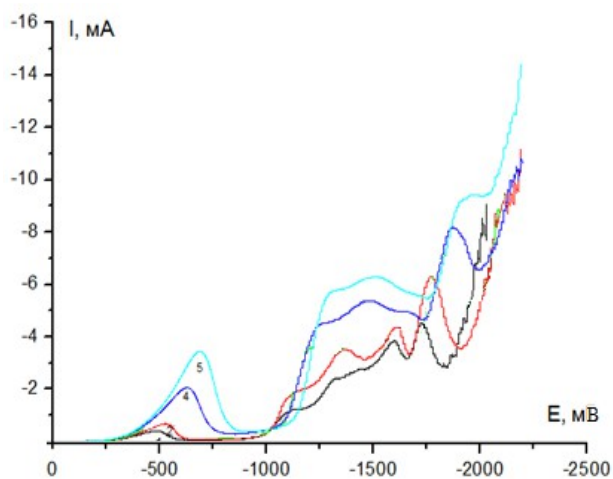
Таблица 1 – Изменение среднего размера частиц и цвета порошков селена, полученные при изменении катодной плотности тока в электролите содержащем 1М Н₂SeO₃ и 1М Н₂SO₄

№	Плотность тока, Ам ⁻²	Средний размер частиц, мкм	Цвет порошков	Рентгенофазовый анализ	Выход по току, %	Изменение цвета электролита
1	100	16	Черный	рефлексы 3.01 А ⁰ , 3.78 А ⁰ , 2.06 А ⁰ Se (ASTM, 6-362) относится к фазе кристаллического селена	-	бесцветный
2	250	14	Черный с примесью частиц красного цвета	-	16	бесцветный
3	500	9		Рефлексы кристаллического Se	26	Появление желтой окраски в катодном

						объеме
4	1000	-		-	44	Интенсивность желтой окраски возрастает
5	1500	7		-	68	
6	2500	7		-	46	

Проведенные измерения перенапряжения выделения водорода в данном электролите на титановом катоде составляло – 250мВ. При потенциалах первого максимума, наряду с осаждением селена (IV) на электроде восстанавливается водород, который влияет на кинетику электрохимического выделения селена и его кристаллическую структуру.

Присутствие на титановом электроде адсорбированного или аклюдирированного водорода можно считать основным фактором, определяющим выделение селена в аморфной форме, что подтверждается образованием на электроде красного осадка порошка селена, и появление жёлто-красного цвета электролита в катодном объеме электролизёра и волнообразный ход поляризационных кривых после достижения первого максимума.



Электролит: 1М Na₂HSeO₃ и 1М H₂SO₄, t=25⁰С

V, мВ/с 1-15; 2-30; 4-100; 5-150

Рисунок 2 – Катодные потенциодинамические поляризационные кривые титанового электрода

в сернокислом растворе селена (IV)

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением плотности катодного импульсного тока порошки селена осаждаются в кристаллической и аморфной формах. Образование аморфного порошкообразного селена протекает совместно с выделением водорода.

2. В электролите, содержащем 1М NaHSeO₃ и 1М H₂SO₄, восстановление селена (IV) порошкообразной форме протекает стадийно.

ЛИТЕРАТУРА

1 Э.Б. Баешов, Д. Э. Эбжанова, Н. С. Иванов, Б.Ю. Нөгербеков, З. Қ. Асабаева. Қышқыл ортада импульсті токпен поляризацияланған электродында селенит иондарының тотықсыздануы. Изв. НАН РК, серия химических технология 212, №4, с. 13-17.

2 Практикум по прикладной электрохимии. Ленинград «Химия», под ред. В.Н. Кудрявцева, В.Н. Варыпаева, 1990, с. 266

3 Сперанская С.Ф. О природе поляграфических волн четырехвалентного селена и теллура. Ж. анал. химии. 1962. т. 17, в. 3. с. 347-357.

4 Сперанская С.Ф. Поляграфическое восстановление селенитов и тел-луритов на качельных амальгамных электродах. Электрохимия. 1967, т.3, в 2, с. 1405-1507.

5 А. Баешов, М.Ж. Журинов, С.И. Жданов Электрохимия селена, теллура и полония. Алма - Ата, "Наука" КазССР, 1989 г. стр. 36.

REFERENCES

1 Э. В. Bayeshov, Э. Эбжанова, N. S. Ivanov, B.Yu.N₂₇gerbekov, H. Қ. Asabayeva. Қышқыл ортада импульсті токпен поляризацияланған электродында selenit иондарының тотықсыздануы. Изв. НАН РК, series chemical technology 212, No. 4, page 13-17.

2 Workshop on applied electrochemistry. Leningrad "Chemistry", under the editorship of V. N. Kudryavtsev, V. N. Varypayev, 1990, page 266

3 Speransky Page F. About the nature of polyagraficheskyy waves of tetravalent selenium and tellurium. . анал. chemistry. 1962 t. 17, century 3. page 347-357.

4 Speransky Page F. Polyagraficheskyy restoration of selenit and bodies-luritov on kachelny amalgamny electrodes. Electrochemistry. 1967, т.3, in 2, page 1405-1507.

5 A.Bayeshov, M.Zh.Zhurinov, S.I.Zhdanov Electrochemistry of selenium, tellurium and polonium. Alma - Ata, "Science" of KAZSS P, 1989 of p. 36.

Б.Ю. Нөгербеков, Ә.Б. Баешов, Д. А. Әбіжанова, Е. А. Ташенов, У.А. Абдувалиева, А.А. Кучма

(«Д.В.Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

СЕЛЕН (IV)-ТІ КАТОДТЫ-ИМПУЛЬСТІ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАЙ ОТЫРЫП КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ЭЛЕКТРОЛИТТЕ ҰНТАҚ ТҮРІНДЕ ТҰНБАҒА ТҮСІРУ

Резюме

Титан электродында селен (IV)-тің ұнтақ түрінде тұнбаға түсуі импульсті токтың әртүрлі тығыздықтарында зерттелді. Импульсті токтың $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ -ден жоғары тығыздықтарында селен ұнтақтарының кристалды және аморфты түрде тұнбаға түсетіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: селен (IV), катодты-импульсті ток, поляризация.

B.Yu. Nogerbekov, A.B. Baeshov, D.A. Abizhanova, E.A. Tashenov, U.A. Abduvalieva, A.A. Kuchma

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

SELENIUM (IV) SEDIMENTATION IN THE POWDERY FORM AT POLARIZATION BY CATHODIC PULSE CURRENT IN SULPHATE ELECTROLYTE

Summary

It is studied selenium (IV) sedimentation in a powdery form at change of density of pulse current the titan cathode. It is shown that with increase in density of pulse current $> 100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ powders of selenium are besieged in crystal and amorphous forms.

Keywords: selenium (IV), cathodic and pulse current, polarization.

Поступила 13.09.2013 г.