

*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.

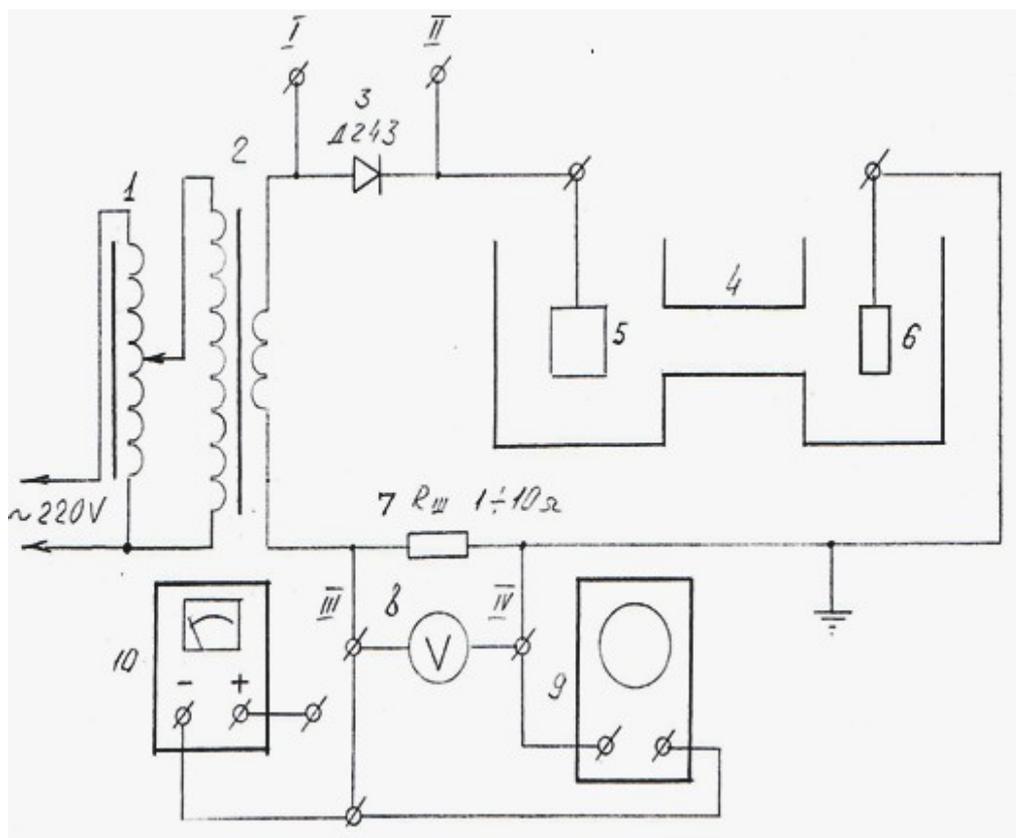
В электрохимической системе Ti(катод) –Se(IV) -  $\text{SO}_4^{2-}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  – Pt под действием катодного импульсного тока были получены порошки селена [1]. Средний размер частиц порошков в зависимости от плотности тока изменялся в пределах от 7 до 16 мкм. Выход по току составлял 68% при  $I = 1500 \text{ Ам}^{-2}$  и температура  $20^\circ\text{C}$ . 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  $1\text{M NaHSeO}_3$  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<sup>-2</sup> 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]:



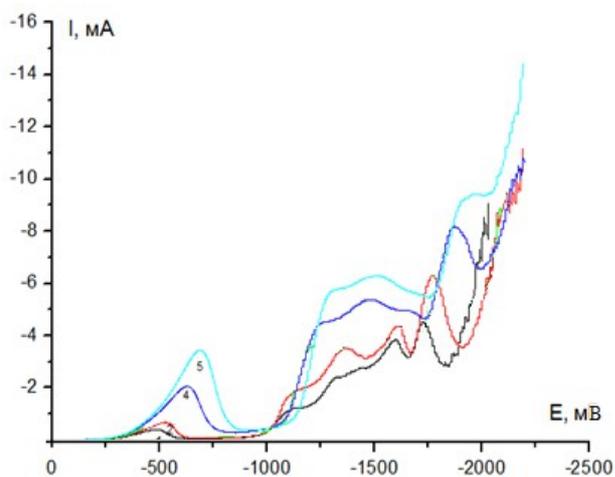
Таблица 1 – Изменение среднего размера частиц и цвета порошков селена, полученные при изменении катодной плотности тока в электролите содержащем 1М H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> и 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

№	Плотность тока, Ам <sup>-2</sup>	Средний размер частиц, мкм	Цвет порошков	Рентгенофазовый анализ	Выход по току, %	Изменение цвета электролита
1	100	16	Черный	рефлексы 3.01 А <sup>0</sup> , 3.78 А <sup>0</sup> , 2.06 А <sup>0</sup> 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 Na<sub>2</sub>HSeO<sub>3</sub> и 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, t=25<sup>0</sup>С

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 NaHSeO<sub>3</sub> и 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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.N<sub>27</sub>gerbekov, 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.*