

М. Б. ДЕРГАЧЕВА, В. В. ЧАЙКИН, В. Н. СТАЦЮК, Л. А. КОМАШКО

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ Se(IV) НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ НАНО - γ -Al₂O₃

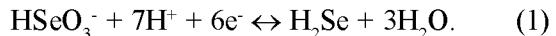
Рассмотрены электрохимические редокс-реакции ионов Se(IV) на стеклоуглеродном электроде, модифицированном наночастицами γ -Al₂O₃. Подготовка электрода путем полировки пудрой оксида алюминия и последующей промывки дистиллированной водой позволила получить электродную поверхность, частично покрытую нано- γ -Al₂O₃. Исследовано состояние поверхности такого электрода с помощью электронной микроскопии. Установлено, что наночастицы имеют размер 5–20 нм. Электровосстановление ионов Se(IV) на модифицированном электроде на фоне 0,45M Na₂SO₄ + 0,05M H₂SO₄ происходит сначала до Se(0) с выраженным предельным током волны ($E_{1/2} = +0,07$ В), а затем до Se⁻² с потенциалом пика $E_{max} = -0,55$ В (Ag/AgCl).

Известно, что состояние поверхности электрода существенно влияет на процессы адсорбции, разряда ионов, нуклеации и роста зародышей кристаллов при электроосаждении металлов [1, 2]. Оксиды металлов и, в частности, оксид алюминия, закрепленные на поверхности электрода, способны ускорять ряд электрохимических реакций. Это явление часто используют в биоэлектрохимии и считают, что оно вызвано каталитическими свойствами γ -Al₂O₃. [3,4].

В настоящей статье рассмотрены процессы электровосстановления ионов Se(IV) в сернокислой среде на стеклоуглеродном электроде, модифицированном γ -Al₂O₃, и процессы окисления продуктов восстановления.

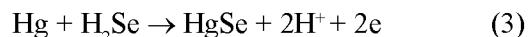
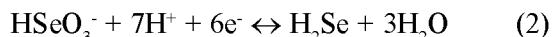
Электровосстановление ионов Se(IV), описанное в литературе [5,6], по-разному протекает на электродах различной природы. Условно электроды разделены на два типа [5]: первый – не взаимодейству-

ющие с селеном (C, Pt, Au), второй – электроды, материал которых взаимодействует с селеном (Cu, Ag, Hg). Согласно литературным данным [5] первый тип электродов делает возможным восстановление Se(IV) при $E=-0,55$ В с появлением одной волны восстановления по реакции (1) с присоединением шести электронов:



Второй тип электродов характеризуется ступенчатым восстановлением ионов Se(IV) при развертке потенциала в сторону отрицательных значений.

Наблюдаются две волны восстановления. Первая при более положительных потенциалах вблизи $E=0$ В является суммарной волной восстановления Se(IV) и окисления металла-электрода (например, ртути) с образованием селенидов металлов:



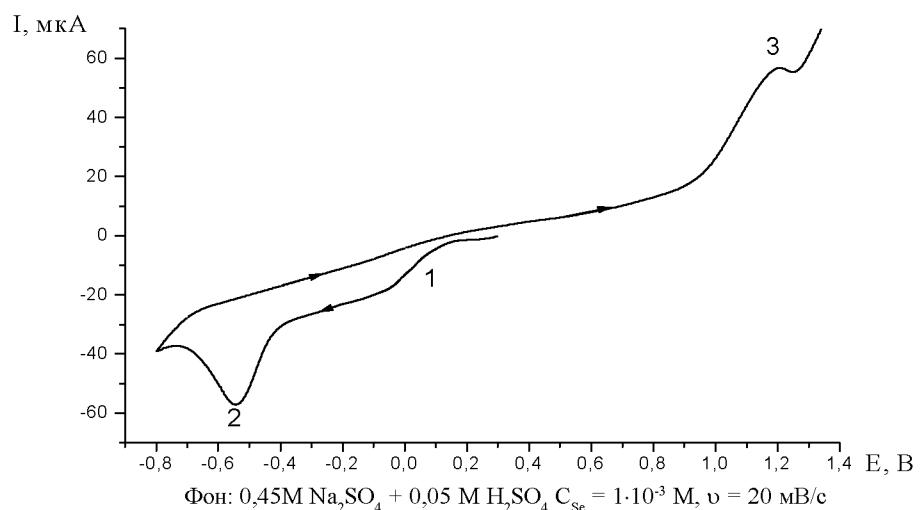


Рис. 1. Вольтамперная кривая Se(IV)
на стеклоуглеродном электроде

Суммарная реакция записывается как



Вторая стадия восстановления, чаще в виде пика тока, протекает так же, как реакция (1) при $E=-0,55$ В, и соответствует шестизарядному восстановлению ионов Se(IV).

Стеклоуглеродный электрод, инертный по отношению к селену, должен фиксировать ток одной стадии электровосстановления по реакции (1). В данной работе показано, что модификация поверхности такого электрода наночастицами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ влияет на электрохимическое поведение Se(IV).

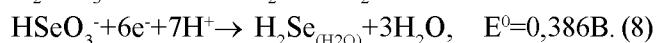
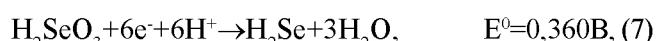
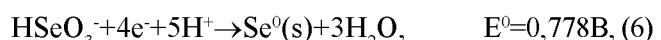
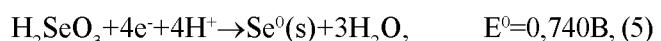
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве рабочего электрода был использован стеклоуглеродный (СУ-2000) дисковый электрод с геометрической поверхностью соответственно $0,13 \text{ см}^2$. Трехэлектродная ячейка содержала исследуемый электрод, вспомогательный платиновый электрод с площадью $1,5 \text{ см}^2$ и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения. Все значения потенциалов в данной публикации приведены относительно этого электрода. Растворенный кислород из электролита удаляли, продувая чистый аргон (99,9%). Для модификации поверхности электрода перед каждым опытом его шлифовали с помощью пудры Al_2O_3 , промывали спиртом и водой. В качестве фонового электролита использовали $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,45\text{M Na}_2\text{SO}_4$. Использовали соли NaHSeO_3 и Na_2SO_4 марки ч.д.а. Вольтамперные кривые снимали без перемешивания. Исследования выполнены при комнатной температуре. Рентгенофазовый анализ порошка оксида алюминия выполнили с помощью прибора ДРОН-4 с Со-излучением.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности электродов проводили одновременно со снятием дифрактограмм на приборе ЭМ-125-К методом одноступенчатых реплик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сернокислых растворах при $\text{pH}=1,5-2$ наиболее устойчивыми формами селена (IV) являются молекулы H_2SeO_3 и ионы HSeO_2^- [7], восстановление которых может осуществляться по реакциям



Было исследовано электрохимическое поведение четырехвалентного селена в сернокислых растворах на стеклоуглеродном электроде. Выявлено, что типичная вольтамперная кривая электрохимического восстановления-окисления селена имеет две волны восстановления в катодной области и одну волну окисления в анодной части кривой.

На рис. 1 приведена вольтамперная кривая восстановления Se(IV) на дисковом стеклоуглеродном электроде (прямой и обратный ход) без перемешивания.

Сделано предположение, что первая волна восстановления Se(IV), начинающаяся от потенциала $+0,075\text{B}$ (х.с.э.), обусловлена протеканием реакций (5, 6). Накопление селена (0) в виде твердого осадка на электроде делает возможным его дальнейшее электрохимическое восстановление. При более отрицательных потенциалах появляется пик электро-

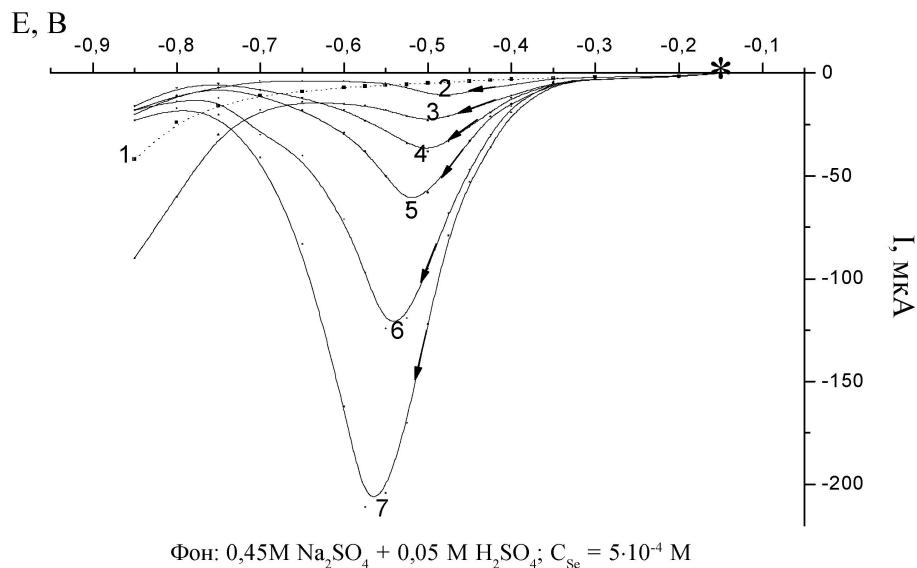


Рис. 2. Зависимость тока пика восстановления селена (0) от времени выдержки при $E = -150 \text{ мВ}$: 1 – фоновая кривая; время накопления: 2 – 0 с; 3 – 30 с; 4 – 1 мин; 5 – 2 мин; 6 – 5 мин; 7 – 10 мин

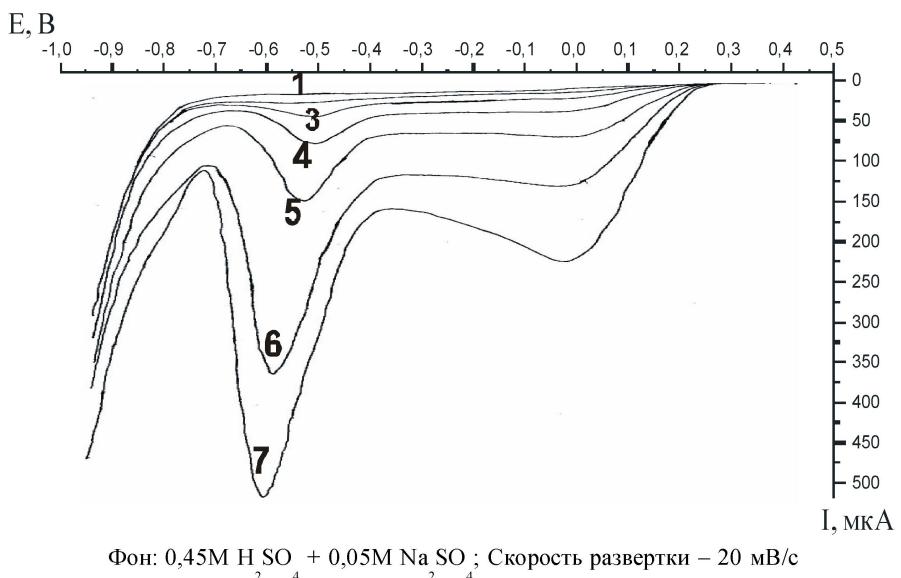


Рис. 3. Концентрационная зависимость тока восстановления Se(IV) при развертке потенциала от $E=+0,3\text{ В}$ до $E=+0,9\text{ В}$:
1 – фон; 2 – $2 \cdot 10^{-4}\text{ M}$; 3 – $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$;
4 – $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; 5 – $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$;
6 – $6 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; 7 – $8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$

восстановления при $E^0 = -0,55\text{ В}$ (х.с.э.), который связан с процессами образования ионов селенида(-2) и выделения селеноводорода. При обратной развертке потенциала на анодной ветви потенциодинамической кривой появляется пик электроокисления элементарного селена при $E = +1,2\text{ В}$ (х.с.э.), который ранее не был описан в литературе и не рассматривался при анализе вольтамперных зависимостей.

Для подтверждения представления о том, что первая волна восстановления связана с восстановлением Se(IV) до Se^0 , провели накопление осадка при потенциале предельного тока восстановления Se(IV) $-0,15\text{ В}$.

Как видно из рис. 2, максимум тока второй стадии восстановления увеличивается со временем,

что подтверждает участие осадка накопленного Se^0 в процессе дальнейшего восстановления. Количество селена, накопленного на электроде при заданном потенциале, растет с увеличением времени накопления. Дальнейшее восстановление Se^0 при сдвиге потенциала в отрицательную сторону происходит с принятием двух электронов и образованием газообразной и растворенной формы H_2Se по уравнению (9).

На рис. 3 приведены катодные вольтамперные кривые восстановления Se(IV) на стеклоуглеродном электроде при различных концентрациях Se(IV).

Изменение концентраций от $2 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ не изменяет общего вида кривой. Сохраняются первая волна восстановления и пик на предельном токе.

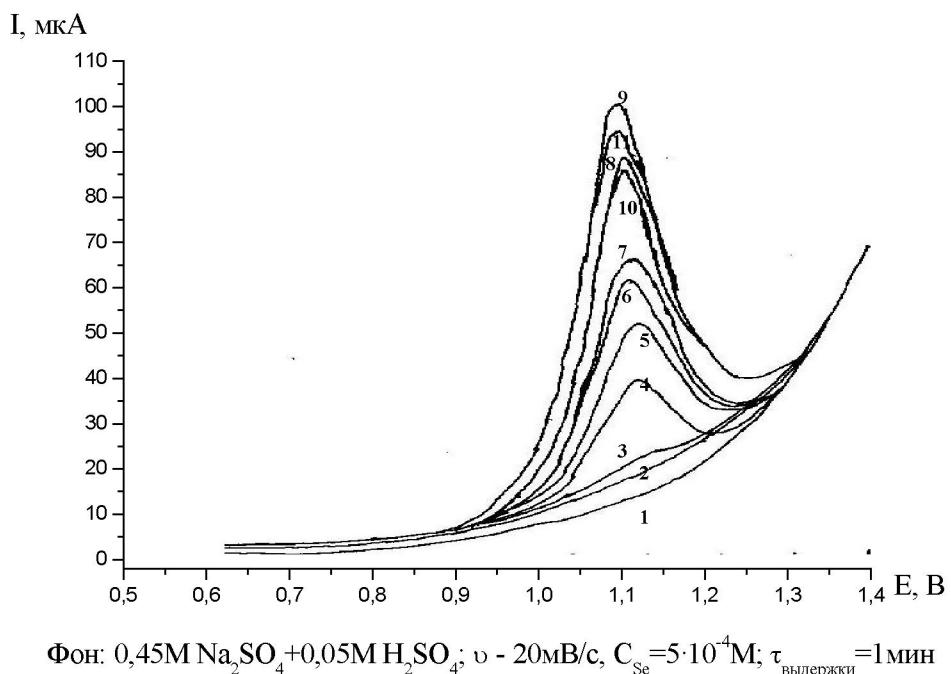
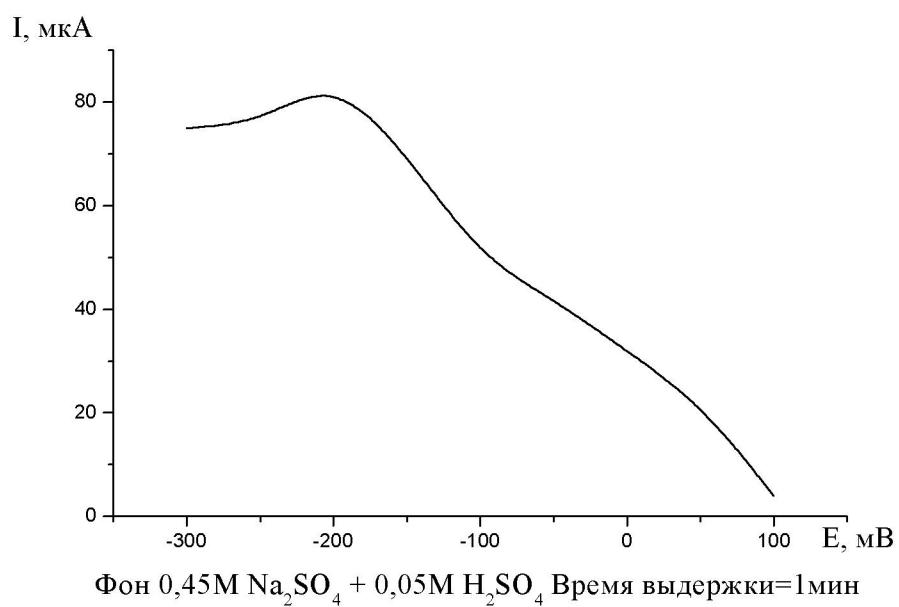


Рис. 5. Изменение анодной волны окисления селена от потенциала выдерживания электрода



При низких концентрациях селена (IV) в электролите, равных $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$, первая волна восстановления заметна слабо.

Специальный эксперимент был поставлен для проверки связи потенциала осаждения с током окисления элементарного селена, накапливающегося на электроде. На рис. 4 представлены кривые окисления элементарного селена после накопления при различных потенциалах. Из рисунка видно, что ток окисления растет до потенциала накопления -0,2 В и отражает увеличение количества элементарного селена на электроде. При

более отрицательных потенциалах накопления снижается ток окисления.

Зависимость высоты тока окисления селена (0) от потенциала его накопления приведена на рис. 5. Как видно из рисунка, ток окисления растет пропорционально потенциальному осаждения от +0,10 до -0,20 В. При более отрицательных потенциалах рост тока замедляется. В связи с этим сделано предположение о влиянии второй стадии восстановления на количество селена, накапливающегося на электроде, при которой количество элементарного селена уменьшается и выделяется в виде селеноводорода по реакции

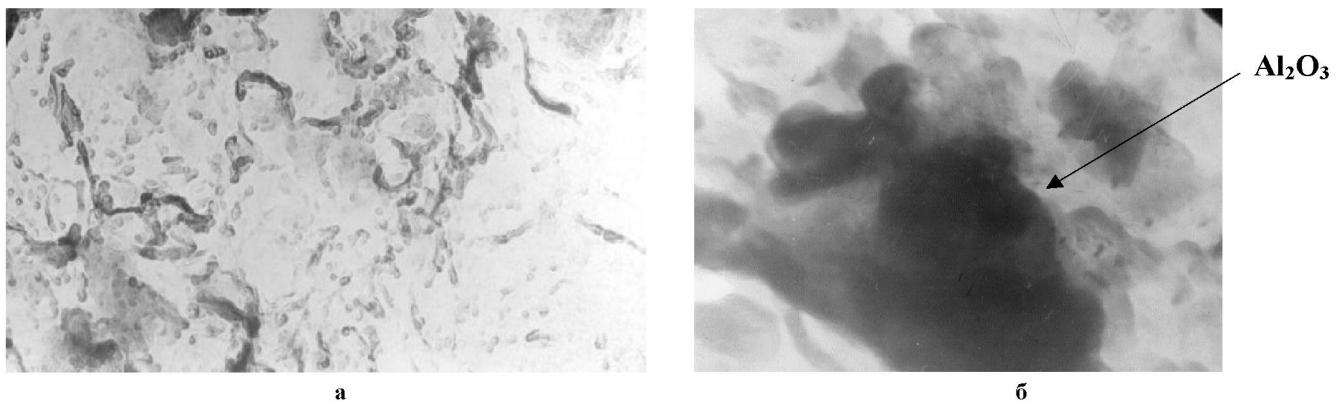
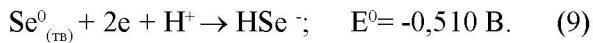
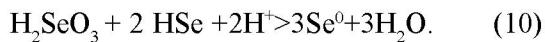


Рис. 6. Микрофотографии поверхности стеклоуглеродного электрода: а – поверхность стеклоуглеродного электрода, защищенный без применения оксида алюминия, увеличение х24 000; б – поверхность стеклоуглеродного электрода, защищенный с применением оксида алюминия, увеличение х66 000



Кроме того, увеличение концентрации HSe⁻ в объеме раствора повышает вероятность протекания химической реакции



В связи с этим количество селена(0), накапливающегося на электроде, будет зависеть от соотношения скоростей реакций (9), (10), а не только от времени накопления.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности выделения элементарного селена на модифицированном стеклоуглеродном электроде при потенциалах от 0 до -0,20 В, гораздо более положительных, чем -0,55 В, при котором протекает реакция (1) на углеродсодержащих электродах.

Для объяснения причин расхождения вида вольтамперных кривых восстановления Se(IV), полученных нами и известных из литературы [5] для графитового электрода, особое внимание было уделено исследованию состояния поверхности электрода. Было показано, что используемая нами методика подготовки электрода ведет к закреплению на его поверхности наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые не удаляются при многократном промывании водой. На рис. 6 сопоставлены микрофотографии поверхности электрода, отшлифованного с помощью пудры Al_2O_3 , как описано выше, и отполированного без пудры, на фильтровальной бумаге, с последующей очисткой в воде. Подготовленные таким способом электроды были исследованы с помощью электронного микроскопа методом снятия реплик с поверхности.

Из рис. 6, а видно, что на полностью очищенном и отполированном без пудры электроде при боль-

шом увеличении (х66 000) проявляется только морфология углеродной поверхности, тогда как на электроде, обработанном пудрой Al_2O_3 , видны крупные частицы, заметные уже при меньших увеличениях (х24 000) (рис. 6, б). Определен размер этих частиц, который колеблется от 5 до 20 нм. Анализ дифракционной картины показывает, что эти частицы представляют собой Al_2O_3 . Причем в различных экспериментах встречается не только исходная γ -форма, но и α -, θ -формы Al_2O_3 . Поверхность обработанного электрода только частично покрыта островками оксида алюминия. Встречаются области крупных конгломератов, состоящих из более мелких частиц.

Это позволило подтвердить, что необычное электрохимическое поведение селена (IV) на стеклоуглеродном электроде связано с наличием наночастиц Al_2O_3 на его поверхности.

Полученные результаты позволили сделать вывод, что наночастицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивают чувствительность электрода. Можно предположить, что наряду с улучшением условий адсорбции проявляется и каталитическая активность Al_2O_3 .

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Trasacatti C. Поверхности и межфазные границы // Электрохимия. Т.41. С.1411-1422.
- 2.Plieth W. Electrochemical deposition[†] the concept of residence times in structure development// J. Solid State Electrochem. 2004. V.8. P.338-345.
- 3.Ngounou B., Neugebauer S., Frodl A., Reiter S., Shuhmann. Combinatorial synthesis of a library of acrylic acid-based polymers and their evaluation as immobilisation matrix for amperometric biosensors// Electrochimica Acta.2004. V.49.P.3855-3863.

4. Kang J., Li Z., Lu X., Wang Y. Studies on the electrochemical behavior of 3-nitrobenzaldehyde thiosemicarbazone at glass carbon electrode modified with - γ -Al₂O₃// *Electrochimica Acta*. 2004. V.50. P.19-26

5. Kazacos M.S., Miller B. Studies in selenious acid reduction and CdSe film deposition// *J.Electrochem.Soc.* 1980. V.127.P.867-873.

6. Lingane J.I., Niedrach L.W. Polarography of selenium and tellurium: I. The 4-states. //*J.Amer.Chem.Soc.* 1949. V.71. P.196-202.

7. Pourbaix M. *Atlas d'Equilibres Electrochimiques. 25°C.* Paris, S.n., 1963. 639 p.

Резюме

Күкіртқышқыл ерітіндісінде иондардың Se(IV) электрік химиялық тәртібі бойынша әйнеккөміртекті электродтың бетінде нанобөлшектердің g-Al₂O₃ әсері байқалды. Модифицирленген электродта электроқайта құрылуы Se(IV) элементті селенге дейін жету мүмкіндігі көрсетілді.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 12.04.2006г.