

# Химия

УДК 541.13; 546.23;

А.Б. БАЕШОВ, ИВАНОВ Н.С., ГРУШИНА Н.В., М.Ж. ЖУРИНОВ

## КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Se(IV) НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ

Исследовано катодное восстановление Se(IV) на стеклоуглеродном электроде в кислых и щелочных растворах. Показано, что электроактивными формами Se(IV) являются недиссоциированная селенистая кислота и гидроселенит- ион. Установлено, что в кислой среде при потенциале первого пика электрод полностью покрыт селеном и далее происходит процесс восстановления Se(IV) на поверхности селенового электрода.

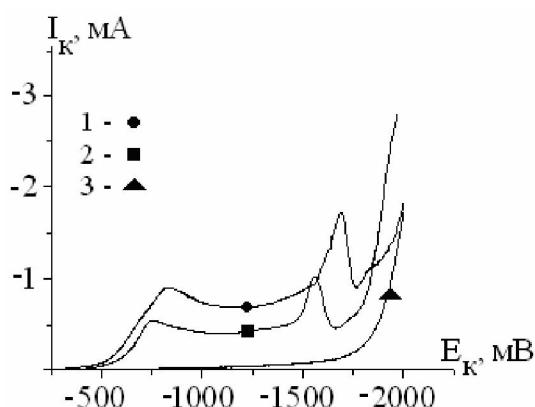
Селен используется как в производстве (полупроводниковые технологии, производство удобрений), так и в медицине. Среди методов его извлечения существуют как химические, так и электрохимические [1-5]. Несмотря на огромное число работ по катодному восстановлению Se(IV), не до конца ясен механизм этого процесса, что связано с наличием в растворе нескольких форм Se(IV) [6].

Вольтамперометрические измерения проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. В качестве рабочего электрода использовали торцовую часть стеклоуглеродного электрода диаметром – 2,1мм. Измерения проводились относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном KCl ( $E=$  плюс 203 мВ). В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку с большой поверхностью.

В соответствии с рисунком 1, на кривой 1 наблюдается две волны восстановления Se (IV). При потенциале минус 820 мВ наблюдается первый максимум восстановления Se(IV) отвечающий реакции [7]:



затем наблюдается спад тока, однако процесс продолжает протекать, и при потенциале минус 1636 мВ наблюдается второй максимум тока, где образовавшийся элементарный селен принимает еще два электрона, переходя в селенид- ион по реакции:



$t=20$ ,  $V=150$  мВ/с, 1 – 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,5M  $\text{NaHSeO}_3$ ;  
2 – 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,5M  $\text{NaHSeO}_3$ +0,25M  $\text{NaOH}$ ; 3 – 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,5M  $\text{NaHSeO}_3$ +0,5M  $\text{NaOH}$ ;

Рис. 1. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые в щелочных электролитах

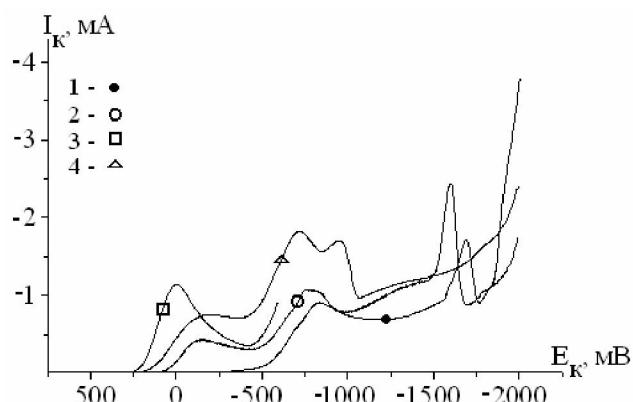
Далее процесс исследовался с добавлением к исходному электролиту щелочи. В соответствии с кривой 2, при добавлении 0,25М щелочи (в пересчете на 40 мл раствора), величины токов обоих максимумов уменьшаются примерно на 50%. Очевидно, что при данных условиях нейтрализуется половина электроактивного вещества  $\text{HSeO}_3^-$  по реакции:



а образующийся селенит- ион не проявляет электрохимической активности, так как при полной нейтрализации гидроселенита на кривой 3, оба пика исчезают полностью. Также данные исследования показывают прямую зависимость второго пика тока от первого.

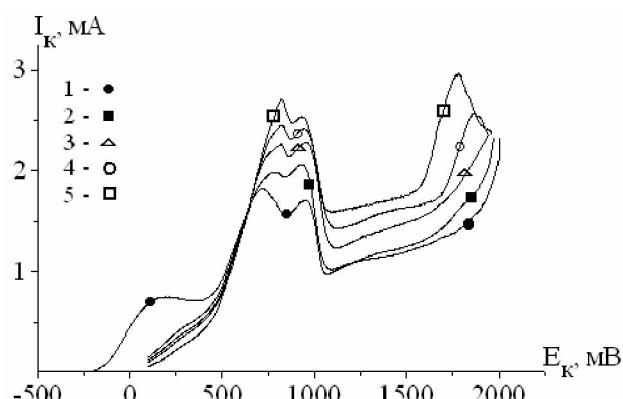
При добавлении к электролиту серной кислоты, согласно рисунку 2, на кривой 2 регистрируется еще один пик тока с максимумом при потенциале минус 130 мВ, что свидетельствует о появлении в растворе нового электроактивного вещества, в роли которого может выступать недиссоциированная селенистая кислота. При увеличении количества добавленной кислоты появившийся пик тока смешается в сторону положительных потенциалов. Осаждение селена в области положительных потенциалов приводит к полной пассивации поверхности электрода, и кривая 3 обрывается при потенциале минус 635 мВ, т.е. в данной области потенциалов электрод ведет себя как селеновый, причем при низких температурах образуется аморфный селен, являющийся диэлектриком.

На кривой 4, снятой в растворе селенистой кислоты при 90 °C после первого пика наблюдается еще два катодных пика тока. Поскольку после первого пика электрод полностью покрыт селеном, второй и третий пики можно отнести к восстановлению разных электроактивных форм на селеновом электроде, а именно недиссоциированной селенистой кислоты и гидроселенит- иона соответственно.



$t=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V=150 \text{ mV/c}$ , 1 – 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,5M  $\text{NaHSeO}_3$ ; 2 – 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,5M  $\text{NaHSeO}_3$ +0,05M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 – 0,5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ +0,5M  $\text{NaHSeO}_3$ +0,25M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 – 0,15M  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  при  $90^{\circ}\text{C}$ ;

Рис. 2. Катодные потенциодинамические поляризационные кривые в кислых электролитах



0,15M  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ;  $t=90^{\circ}\text{C}$ ;  $V=150 \text{ mV/c}$ ;  $\tau, \text{c}$ : 1 – без предэлектролиза; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 30;

Рис. 3. Потенциодинамические кривые после электролиза при потенциале минус 100 мВ

Проведены опыты по программе с потенциостатическим электролизом при  $E_1 = -100$  мВ и с последующей потенциодинамической поляризацией от начального  $E_h = E_1$ . Как видно из рисунка 3, с увеличением времени электролиза второй и третий пики увеличиваются пропорционально росту времени электролиза, следовательно, сделанное выше предположение о восстановлении двух разных электроактивных форм на поверхности электроосажденного селена можно считать обоснованным.

Также при потенциостатическом электролизе при потенциале минус 100 мВ зарегистрировано изменение величины тока от времени предэлектролиза. В соответствии с рисунком 4 в первые три секунды электролиза происходит резкое падение тока, т.е. за это время электрод полностью покрывается селеном и при дальнейшем электролизе ток медленно снижается. На кривой 1, изображенной на рисунке 3, достижение потенциала второго пика происходит за 5 секунд, следовательно, вывод, сделанный о том, что при потенциале второго пика электрод ведет себя как селеновый, является справедливым.

Также было измерено сопротивление системы при потенциостатическом электролизе. Согласно рисунку 5, после 5 секунд электролиза сопротивление системы составляло более 30 кОм, что также свидетельствует об осаждении элементарного селена при потенциале минус 100 мВ.

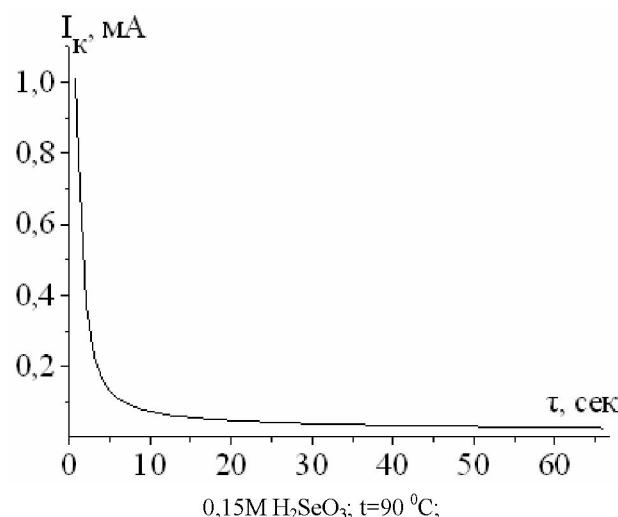


Рис. 4. Зависимость тока от времени при потенциостатическом электролизе

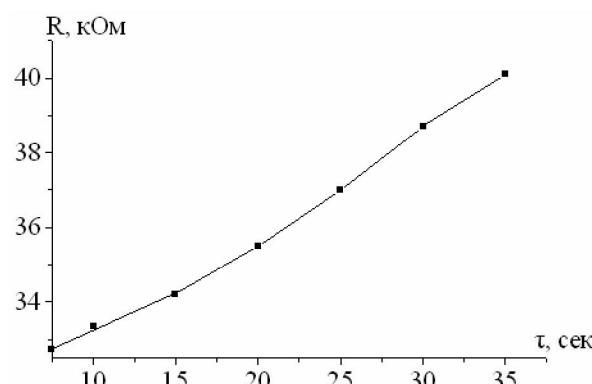
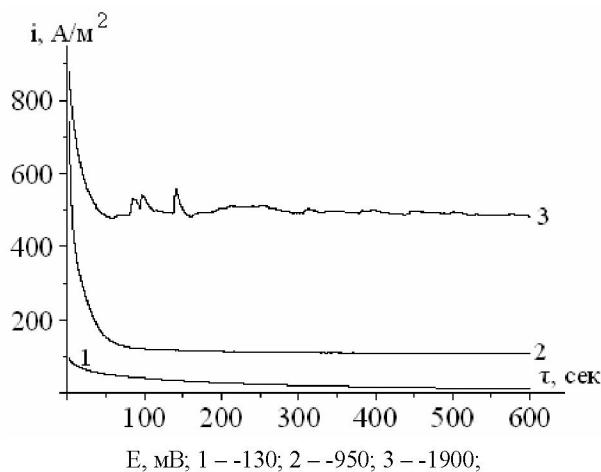


Рис. 5. Зависимость сопротивления системы от времени

Исследован процесс восстановления селена на графитовом электроде из раствора 0,5М селенистой кислоты и 0,5М сульфата натрия в потенциостатическом режиме при потенциалах минус 130 мВ, минус 950 мВ и минус 1900 мВ, время электролиза составило 10 мин. При наименее отрицательном потенциале происходит осаждение серого селена в виде тонкой пленки, при потенциале минус 950 мВ электрод также покрывался пленкой серого селена, а также

образовывался плохо сцепленный с поверхностью электрода красный селен в виде губки. При потенциале минус 1900 происходит интенсивное образование порошка селена в виде смеси серой и красной модификаций, а также обильное выделение водорода.

Как видно из рисунка 6, в течение 75 секунд при потенциалах минус 950 мВ и минус 1900 мВ устанавливаются практически стационарные плотности тока. При потенциале минус 130 мВ наблюдается монотонное снижение плотности тока вследствие образования сплошного покрытия селена, который обладает высоким сопротивлением, что приводит к запиранию электрода.



**Рис. 6.** Изменение плотности тока со временем при потенциостатическом электролизе.

Таким образом, исследовано электрохимическое поведение Se(IV) на стеклоуглеродном электроде в кислых и щелочных электролитах. Показано, что электроактивными формами Se(IV) являются: селенистая кислота и гидроселенит- ион. В щелочной среде Se(IV) существует в анионной форме и не проявляет электрохимической активности. В кислой среде восстановление Se(IV) начинается при положительных потенциалах и при потенциале минус 100 мВ электрод полностью покрывается селеном, дальнейшее осаждение происходит уже на селеновом электроде. Показана зависимость формы осажденного селена от плотности тока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Металлургия, 1968. 244 с.
2. Патент РФ RU 2393256. Способ извлечения селена из шламов электролиза меди / Грейвер Т.Н., Петров Г. В., Чернышев А. А., Ковалев В. Н. Опубликовано: 27.06.2010.
3. Beni V, Collins G, Arrigan DW. Investigation into the voltammetric behaviour and detection of selenium (IV) at metal electrodes in diverse electrolyte media. // Analytica chimica acta. 2011. V. 699, Issue 2. P. 127–133.
4. Fijałek Z., Eozak A., Sarna K. Voltammetric and EQCM studies on selenium(IV) at mercury, gold and glassy carbon electrodes in the presence of Cu(II), Au(III), Pb(II) and Cd(II). // Electroanalysis. V. 10, Issue 12 P. 846–851.
5. Pezzatini G., Loglio F., Innocenti M., Foresti M. L. Selenium (IV) electrochemistry on silver: a combined electrochemical quartz-crystal microbalance and cyclic voltammetric investigation // Collect. Czech. Chem. Commun. 2003. № 68. P. 1579–1595.
6. Алекперов А.И. Электрохимия селена и теллура. // Успехи химии, 1974. №4, Т XLIII. С. 585–611.
7. Espinosa A.M., Tascon M.L., Vázquez M.D., Sánchez Batanero P. Electroanalytical study of selenium(+IV) at a carbon paste electrode with electrolytic binder and electroactive compound incorporated. // Electrochimica Acta. 1992. V. 37, Issue 7. P. 1165–1172.

Баешов Э.Б., Иванов Н.С., Грушшина Н.В., Журынов М.Ж.

ҚЫШҚЫЛДЫ ЖӘНЕ СІЛТІЛІ ОРТАЛАРДА Se(IV) ИОНДАРЫНЫҢ ШЫНЫҚӨМІР  
ЭЛЕКТРОДЫНДА КАТОДТЫ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

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

Қышқылды және сілтілі орталарда Se (IV) иондарының шынықөмір электродында катодты тотықсызданды зерттелінді. Зерттеу нәтижесінде бұл орталарда Se(IV) иондарының электроактивтілік

қасиетке диссоциацияланбаған селенисті қышқыл және гидроселенит иондары ие екендігі көрсетілді. Қышқылды ортада әлеуеттің бірінші шыңында электрод беті толықтай селенмен қапталады және ары қарай Se(IV) иондарының тотықсыздану үрдісі селен электродының бетінде жүретіндігі аныкталды.

*Baeshov A.B., Ivanov N.S., Grushyna N.V., Jurynov M.J.*

CATHODIC REDUCTION OF Se (IV) ON GLASSCARBON ELECTRODE  
IN ACID AND ALKALINE MEDIA

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry

Cathodic reduction of Se (IV) on a glasscarbon electrode in acid and alkaline solutions is investigated. It is shown that the electroactive Se (IV) forms are non dissociated selenious acid and hydroselenite ion. It is established that in the acid medium at potential of the first peak the electrode is completely covered with selenium and further there is a process of reduction of Se (IV) on surface of selenic electrode.