

ВУСАЛА МЕДЖИДЗАДЕ,  
СЕВИНДЖ МАМЕДОВА,  
АКИФ АЛИЕВ

Институт Катализа и Неорганической  
Химии им. акад.М.Нагиева НАН Азерб.  
E-mail: vuska\_80@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕЛЕНИТ-ИОНОВ

*Работа посвящена электрохимическому восстановлению селенит-ионов из цитратных электролитов. Снятием циклических и линейных поляризационных кривых на Pt электродах изучена кинетика, механизм процесса и влияние различных факторов на процесс электровосстановления селенит-ионов. По полученным данным рассчитана эффективная энергия активации. Результаты вычисления показывают, что процесс электровосстановления селенит-ионов из цитратных растворов сопровождается смешанной кинетикой.*

**Ключевые слова:** электровосстановление, селенит-ионы, цитратный электролит, полупроводники.

Полупроводники составляют обширную область материалов, отличающихся друг от друга большим многообразием электрических и физических свойств, а также химического состава, что дает возможность определять различные назначения при их техническом использовании. Учитывая ценные свойства, всегда есть потребность в высококачественных полупроводниковых материалах [1-4]. Электрохимии полупроводников невозможно представить без халькогенов. Одним из таких халькогенов является селен.

Селен обладает особым значением среди полупроводников с высококачественными свойствами [5-8]. В литературе имеется ряд работ, посвященных получению полупроводниковых материалов на основе селена различными способами [9-11]. Среди этих методов электрохимический способ наиболее распространенный и он всегда вызывает большой интерес исследователей.

В работе [10] исследовано восстановление Se (IV) в кислой среде на различных электродах (ртуть, серебро, стеклообразный углерод).

В работе [11] приводятся результаты исследований по получению порошков селена при поляризации катодным импульсным током. Сняты потенциодинамические поляризационные кривые селена на титановом электроде в сернокислой среде в зависимости от скорости развертки потенциала. Установлено, что с увеличением скорости развертки потенциала от 15 до 150 мВ/с происходит увеличение максимумов тока и сдвиг потенциалов в отрицательную сторону. Проведенные исследования полученных порошков селена показали, что средний размер частиц колеблется от 16 до 7 мкм и зависит от плотности импульсного тока. Показано, что в результате электрохимической поляризации селена катодным

импульсным током в сернокислом растворе образуются кристаллическая и аморфная формы порошка селена.

Авторами [12] также исследовано электрохимическое восстановление селеновой кислоты на золотых, серебряных и медных электродах. Было обнаружено, что восстановление селеновой кислоты является очень сложным процессом и сильно зависит от нанесенного субстрата. Вольтамперометрические измерения показывают диапазон потенциалов, в которых возможен процесс восстановления селеновых кислот на нанесенной подложке. Кроме того, микрогравиметрические данные подтверждают осаждение селена и показывают механизм процесса осаждения.

Электрохимическое образование наночастиц селена (Se) в ионной жидкости амидного типа, содержащей тетрахлорид селена (SeCl<sub>4</sub>), исследовали в присутствии избыточного хлоридного аниона на стеклоуглеродном электроде [13, 14]. Электрохимическое восстановление [SeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> привело к осаждению Se на поверхности электрода. В более отрицательных потенциалах электрохимическое осаждение Se снижалось с образованием [Se<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Наночастицы селена, рассеянные в ионной жидкости, были сформированы реакцией пропорциональности между [SeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и [Se<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Используя ионные жидкости [15], на медной подложке с помощью электролиза при 60°C были получены пленки селена с контролируемым катодным потенциалом.

Изучена кинетика и механизм электрохимического восстановления селенит-ионов на Pt электроде в электролите, содержащем селен и винную кислоту [16]. Исследование показывает, что электровосстановление протекает в две стадии. Изучено также влияние различных факторов на катодное восстановление ионов селена. С использованием поляризационных кривых температурной зависимости на процесс электровосстановления ионов селенита рассчитывалась эффективная энергия активации. Установлено, что исследуемый процесс электровосстановления протекает по смешанной кинетике.

Цель исследования состоит в электроосаждении тонких пленок Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> из цитратных электролитов. Для получения этих пленок первым делом изучается электроосаждение компонентов по отдельности. Поэтому данная работа посвящена электрохимическому восстановлению селенит-ионов в более экологически безопасных – цитратных растворах.

**Методика эксперимента.** Электролит для электровосстановления селенит-ионов готовили растворением лимонной кислоты из расчета 1 г на 100 мл воды. Далее растворяли в нем селенистую кислоту. Электролит имел следующий состав: H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> + 5,210<sup>-2</sup> моль/л C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

Поляризационные кривые были сняты в потенциостате IVIUMSTAT Electrochemical Interfac. При этом использовали электрохимическую трехэлектродную ячейку емкостью 100 мл. В качестве рабочего электрода служил Pt электрод площадью 0,6·10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, а вспомогательным электродом – платиновая пластинка площадью 4 см<sup>2</sup>. Для регулирования температуры в электролизере использовали универсальный ультра термостат UTU-4.

**Результаты и их обсуждение.** Электрохимическое восстановление селенит-ионов из цитратных растворов проводилось потенциодинамическим методом поляризации. Для выяснения кинетики и механизма процесс был исследован на Pt электроде.

На рисунке 1 показаны поляризационные кривые электрохимического восстановления селенит-ионов в щитратных электролитах. Как видно из рисунка, процесс электровосстановления происходит одностадийно в интервале потенциала 0,27-(-0,5) В.

Начиная с потенциала 0,27 В до 0,15 В протекает электрохимическое восстановление селенит-ионов и образуются первые зародыши по следующей реакции:

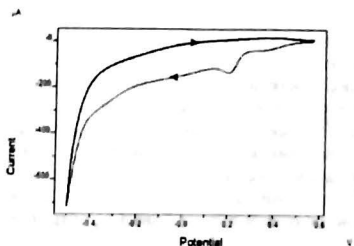
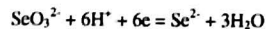


Рис. 1. Поляризационные кривые электрохимического восстановления селенит-ионов на Pt электроде в щитратных электролитах. Электролит (M):  $5 \cdot 10^{-2} \text{H}_2\text{SeO}_3 + 5,2 \cdot 10^{-2} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $E_v = 0,02 \text{ В/сек}$ .

При этом поверхность электрода покрывается золотисто-красным цветом. После потенциала 0,15 В на поверхности электрода с увеличением толщины пленки увеличивается и ток, потраченный на процесс. Этот случай продолжается до -0,5 В, и после этого начинается выделение водорода.

Для сравнения процессов кинетика и механизм электрохимического восстановления ионов висмута изучены также на Ni и Pt/Se-подложках.

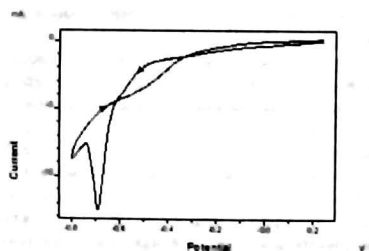


Рис. 3. Поляризационные кривые электровосстановления селенит-ионов на Pt/Se-электроде в щитратных электролитах. Электролит (M):  $5 \cdot 10^{-2} \text{H}_2\text{SeO}_3 + 5,2 \cdot 10^{-2} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $E_v = 0,02 \text{ В/сек}$ .

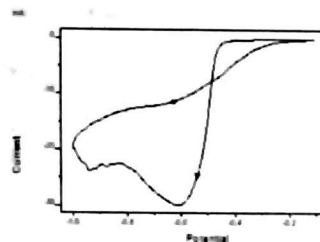


Рис. 2. Поляризационные кривые электровосстановления селенит ионов на Ni электроде в щитратных электролитах. Электролит (M):  $5 \cdot 10^{-2} \text{H}_2\text{SeO}_3 + 5,2 \cdot 10^{-2} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $E_v = 0,02 \text{ В/сек}$ .

Сравнение рисунков 1, 2 и 3 показывает, что электрохимическое восстановление селенит-ионов на Pt электродах происходит в потенциале 0,27 В, на Ni-электродах в потенциале -0,45 В, а на Pt/Se – в потенциале -0,5 В.

Далее для выяснения кинетики процесса электровосстановления селенит-ионов был использован метод Горбачева [17]. Первым делом изучено влияние температуры на процесс электровосстановления селенит-ионов. Влияние температуры изучалась потенциодинамическим методом в интервалах 298-338 К (рис. 4).

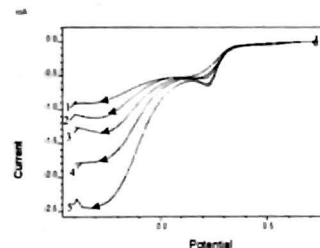


Рис. 4. Влияние температуры на процесс электровосстановления селенит-ионов на Pt-электроде. Электролит (M):  $5 \cdot 10^{-2} \text{H}_2\text{SeO}_3 + 5,2 \cdot 10^{-2} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $T$  (K): 1 – 298; 2 – 308; 3 – 318; 4 – 328; 5 – 338;  $E_v = 0,02 \text{ В/сек}$ .

На снятых поляризационных кривых видно, что под влиянием температуры электрохимическое восстановление селенит-ионов смещается в более положительную сторону. Так, электрохимическое восстановление селенит-ионов при 298 К происходит в 0,34 В, а при 338 К – в 0,365 В. Для исследования кинетики процесса электрохимического восстановления с помощью этих поляризационных кривых в разных потенциалах была построена зависимость между  $\lg i_k$  и  $1/T$  (рис. 5). Зависимость построена в интервалах потенциала 0,13-0,3 В. Из полученных прямых вычисляется  $\lg a$ .

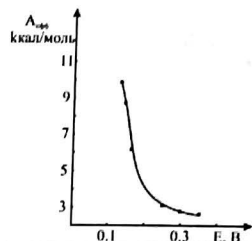


Рис. 6. Зависимость энергии активации от потенциала.

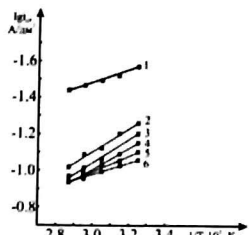


Рис. 5. Зависимость  $\lg i_0 - 1/T$ .

После этого с помощью уравнения  $A_{эф} = -2.3RT\lg a$  вычисляется значение эффективной энергии активации. Полученный результат показывает, что в области потенциалов 0,13-0,15 В электрохимическое восстановление селенит-ионов из цитратных электролитов сопровождается электрохимической поляризацией, а далее при потенциалах 0,25-0,35 В процесс контролируется концентрационной поляризацией (рис. 6).

Для нахождения оптимального режима электролиза и улучшения качества осажденных пленок также исследовано влияние различных факторов на процесс электровосстановления селенит-ионов из цитратных электролитов.

Влияние концентрации на процесс электровосстановления изучалась в интервале 0,005-0,1 моль/л.

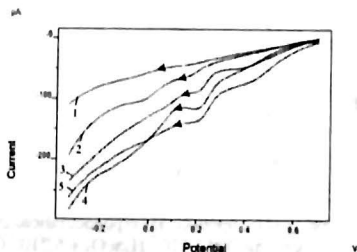


Рис. 7. Влияние концентрации селенит-ионов на процесс электровосстановления на Pt электроде. Электролит (М): 1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,08; 5 – 0,1;  $H_2SeO_3 + 5,210^{-2} C_6H_8O_7$ .  $T = 298 K$ ,  $E_v = 0,02 V/s$ .

На рисунке 7 показаны линейные поляризационные кривые влияния концентрации селенит-ионов на процесс электровосстановления. Поляризационные кривые показывают, что влияние концентрации на процесс происходит смещением потенциала в более положительную сторону (от 0,25 до 0,31 В). Так как, ток при 0,005 М составляет  $-3,15 \cdot 10^{-5} A$ , а при 0,1 М  $-8,908 \cdot 10^{-5} A$ .

Исследовано также влияние скорости развертки потенциала на процесс электровосстановления селенит-ионов. На рисунке 8 показаны поляризационные кривые, снятые линейным способом.

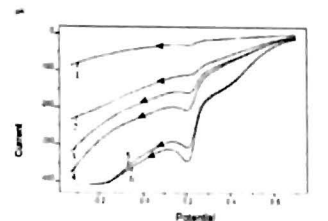


Рис. 8. Влияние скорости развертки потенциала на процесс электровосстановления селенит-ионов на Pt электроде.

Электролит (М):  $510^{-2} H_2SeO_3 + 5,210^{-2} C_6H_8O_7$ .

1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,06; 5 – 0,09; 6 – 0,12;  $T = 298 K$ .

Как видно на рисунке 8, с повышением скорости развертки потенциала наблюдается повышение тока, израсходованного на процесс электровосстановления. Так, ток при 0,005 В/сек. составляет  $1,83210^{-5} A$ , а при 0,12 В/сек. –  $1,86710^{-4} A$ . Кроме этого, потенциал электровосстановления селенит-ионов смещается в более положительную сторону – для 0,005 В/сек. составляет 0,27 В, а для 0,12 В/сек. – 0,284 В.

## ЛИТЕРАТУРЫ

- Duda M., Kowalik R., Mech K., Zabinski P.R. Electrochemical deposition of CdS thin films from acid solutions // Rudy i Metale Niezelazne, 2012, № 57 (9), pp. 586-591.
- Aliyev A. Sh., Cafarova S.F. Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor // Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, v. 32, pp. 31-39.
- Golgovici F., Visan T., Buda M. The formation and characterization of bismuth selenide films on pt electrode from choline chloride – malonic acid ionic liquid // Chalcogenide Letters, 2013, № 10 (6), pp. 197-207.
- Aliyev A.Sh., Eminov Sh.O., Sultanova T.Sh., Mejdzadeh V.A., Kuliyeв D.A., Jalilova H.D., Tagiyev D.B. Electrochemical production of thin films of cadmium sulphide on nickel electrodes and research into their morphology // Kimya Problemleri in Azerbaijan, 2016, № 2, pp. 139-145.
- Woolfins J.D., Laitinen R. Selenium and Tellurium Chemistry. From Small Molecules to Biomolecules and Materials. Springer, 2011.
- Saji V.S., Lee C.W. Selenium electrochemistry // RSC Advances, 2013, № 3 (26), pp. 10058-10077.
- Kohrle J., Brigelius-Flohe R., Bock A., Gartner R., Meyer O., Flohe L. Selenium in biology: Facts and medical perspectives // Biol. Chem., 2000, № 381 (9-10), pp. 849-864.
- Devillanova F. Handbook of Chalcogen Chemistry. RSC Publishing, 2007.
- Bayeshov A., Ivanov N., Myrzabekov B. Electrochemical behavior of Selenium as Part of Composite Electrode in Sulfuric Acid Medium // Journal of Advances in Chemistry, 2014, № 7(3), pp. 1378-1385.
- Lai-Hao Wang, Xi-En Shan. Electrochemical Reduction of Selenium on a Silver Electrode and Its Determination in River Water // Journal of Analytical Chemistry, 2016, № 71 (9), pp. 917-925.

11. Nogerbekov B. Yu., Bayeshov A. B., Abduvaliyeva U. A., Abizhanova D. A., Zhurinov M. Zh., Kuchma A. A. The formation of selenium powder by cathodic polarization with pulse current in a sulfuric acid solution of selenium (IV) // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Chemistry and Technology, 2015, № 3 (411), pp. 5-10.
12. Kowalik R. Microgravimetric studies of selenium electrodeposition onto different substrates // Archives of metallurgy and materials. 2014, № 59 (3), pp. 871-877.
13. Sato H., Saha Sh., Tachikawa N., Yoshii K., Serizawa N., Katayama Y. Electrochemical Formation of Selenium Nanoparticle in an Amide-type Ionic Liquid // Electrochemistry (ECSJ Journal), 2018, № 86 in press.
14. Saha Sh., Tachikawa N., Yoshii K., Katayama Y. Electrode position of selenium in a hydrophobic room-temperature ionic liquid // Journal of the Electrochemical Society, 2016, № 163 (6), D259-D264.
15. Cojocaru A., Sin I., Agapescu C., Cotarta A., Visan T. Electrode processes and SEM/EDX analysis of selenium films electrodeposited from ionic liquids based on choline chloride // Chalcogenide Letters, 2016, № 13 (3), pp. 127-138.
16. Majidzade V. A., Aliyev A. Sh., Guliyev P. H., Babayev Y. N., Elrouby M., Tagiyev D. B. // J. Electrochem. Sci. Eng., 2018, in press.
17. Горбачев С. В. Влияние температуры на скорость электролиза // Журнал физической химии, 1950, т. 24, № 7, с. 888-896.

**Vüsala Məcidzadə, Sevinc Məmmədova, Akif Əliyev**

### **SELENİT İONLARININ ELEKTROKİMYƏVİ REDUKSIYA PROSESİNƏ MÜXTƏLİF AMİLLƏRİN TƏSİRİ**

Təqdim olunan iş sitrat elektrolitindən selenit ionlarının elektrokimyəvi reduksiya prosesinə həsr edilmişdir. Pt elektrodu üzərində tsiklik və xətti polarizasiya əyrilərinin çəkilməsi ilə selenit ionlarının elektrokimyəvi reduksiya prosesinin kinetika və mexanizmi öyrənilmiş, müxtəlif amillərin prosesə təsiri tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələrə əsasən effektiv aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Hesablamaların nəticələri göstərir ki, sitrat məhlullarından selenit ionlarının elektrokimyəvi reduksiya prosesi qarışıq kinetika ilə müşayiət olunur.

*Açar sözləri: elektrokimyəvi reduksiya, selenit ionları, sitrat elektroliti, yarıkeçirici.*

**Vusala Majidzade, Sevinj Mammadova, Akif Aliev**

### **THE INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE PROCESS OF ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF SELENITE IONS**

The work is devoted to the electrochemical reduction of selenite ions from citrate electrolytes. The kinetics, the mechanism of the process, and the influence of various factors on the process of electroreduction of selenite ions are studied by taking cyclic and linear polarization curves on Pt electrodes. According to the obtained data, the effective activation energy is calculated. The results of the calculation show that the process of electroreduction of selenite ions from citrate solutions is accompanied by mixed kinetics.

**Keywords:** *electroreduction, selenite ions, citrate electrolyte, semiconductors.*

*(AMEA-nın müxbir üzvü Əliəddin Abbasov tərəfindən təqdim edilmişdir)*