

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ АМОРФНОГО КРАСНОГО СЕЛЕНА ИОНАМИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

А.В. Домин, А.В. Ильиных, С.В. Кабышев

В настоящей работе изучен характер адсорбции ионов меди и железа из сернокислых растворов на поверхность аморфного красного селена, а также каталитическое действие этих ионов в окислительных процессах аморфного селена кислородом и парами воды и в растворах азотной кислоты. Предложены механизмы соответствующих процессов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время селен применяется во многих отраслях промышленности. Добавки селена позволяют получить сплавы с мелкозернистой структурой, улучшают свойства резин. Селен входит в состав медицинских препаратов. На основе селена изготавливают широкий спектр полупроводниковых приборов [1].

Разнообразие применения селена требует подробное изучение его свойств.

К настоящему времени достигнут существенный прогресс в понимании особенностей микроструктуры и дефектности аморфного селена [3, 4]. Показано, что в аморфном селене имеются пары заряженных дефектов Se^- и Se^+ , образующиеся при взаимодействии неподеленной пары электронов с оборванной связью. В то же время изучению химических свойств аморфного селена, их связи с его микроструктурой не было уделено достаточного внимания.

В частности, не был изучен характер взаимодействия селена с атмосферными газами, хотя в работе [5] показано, что, например красный фосфор значительно подвержен окислению кислородом и парами воды воздуха. Не изучено каталитическое воздействие примесей переходных металлов на характер окислительно-восстановительных процессов на поверхности селена.

В настоящей работе изучен характер адсорбции ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} на аморфном селене, а также их влияние на скорость его окисления кислородом и парами воды и растворения в азотной кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбция Cu^{2+} и Fe^{3+} осуществлялась из водных сернокислых растворов. Концентрация растворов по катиону изменялась в пределах 0,01-0,1 моль/л. Количество сорбированных ионов определялось по изменению оптической плотности раствора до и после

адсорбции при длине волны 800 нм для меди и 420 нм для железа.

Окисление аморфного селена в 17% азотной кислоте проводилось при 80°C в растворах сульфатов меди и железа в вышеуказанном диапазоне концентраций. Определялось визуально время полного растворения навески селена.

Селен окислялся в эксикаторе емкостью 1,8 литра, на решетку которого помещались бюксы с навеской селена массой 1 г. Для создания атмосферы с фиксированной влажностью наливали на дно эксикатора 200 мл серной кислоты соответствующей концентрации. Предварительно аморфный селен либо отмывался от ранее образовавшихся кислот, либо в течение одного часа выдерживался в растворе солей меди или железа, а затем быстро высушивался в вакуумном шкафу. Эксикаторы помещали в термостатируемый с точностью $\pm 1,5^\circ C$ сушильный шкаф. Через определенные промежутки времени навески промывались 100 мл дистиллированной водой на фильтре Шотта. Фильтрат анализировался на содержание селенистой кислоты восстановлением ее до розового аморфного коллоида селена с последующим фотометрированием последнего [2].

Для удобства расчетов градировочные зависимости во всех методиках строились в координатах: оптическая плотность раствора, содержание селена в виде селенистой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} из 0,03 мольного раствора (рис. 1) показала, что основная масса сорбируемого вещества поглощается в течение 1 часа. Поэтому влияние концентрации ионов меди и железа на количество сорбируемого вещества исследовалось в данном промежутке времени.

Зависимость количества сорбируемой меди от концентрации исходного раствора в диапазоне 0,01-0,1 моль/л Cu^{2+} и Fe^{3+} пред-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2004

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ АМОРФНОГО КРАСНОГО СЕЛЕНА ИОНАМИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

ставлена на рис. 2. Количество сорбируемых ионов увеличивается с повышением концентрации исходного раствора, что свидетельствует о существовании динамического равновесия. Однако заметно, что концентрационная кривая выходит на насыщение.

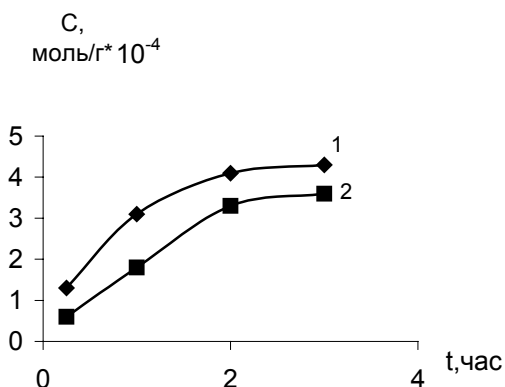


Рис. 1. Зависимость количества сорбированных ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} от времени, на аморфном селене: 1-с ионами Fe^{3+} ; 2- с ионами Cu^{2+}

Это можно объяснить тем, что все активные центры на селене взаимодействовали с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} .

При этом ионы Cu^+ и Fe^{2+} , сорбированные на отрицательно вероятнее всего сорбируются на отрицательно заряженном дефекте Se^- .

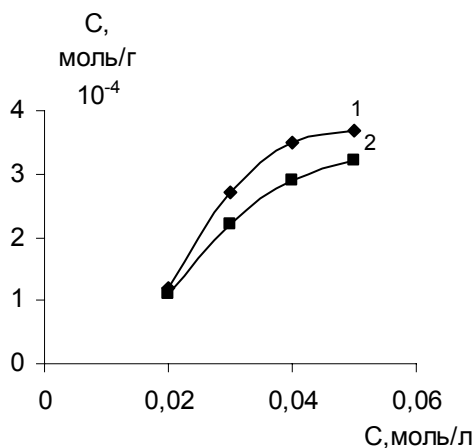
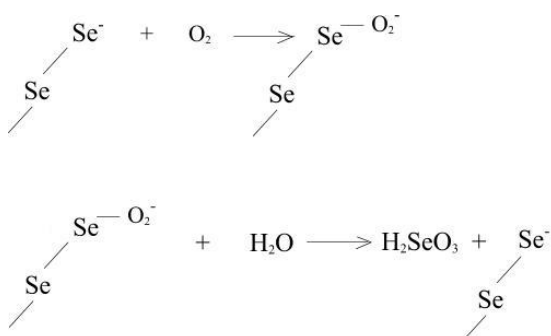


Рис. 2. Влияние концентрации ионов на количество сорбированных ионов на аморфном селене: 1- с ионами Fe^{3+} ; 2- с ионами Cu^{2+}

В работе [6] был предложен механизм окисления аморфного красного фосфора кислородом и парами воды при невысоких температурах (20 – 50⁰С), учитывающий наличие заряженных дефектов на его поверхности.

Исходя из существенного сходства физических свойств аморфного селена и аморфного фосфора, по аналогии нами предлагается подобный механизм и для окисления аморфного селена кислородом и парами воды.

Характер заряженных дефектов позволяет предположить, что вероятнее всего на поверхности частиц аморфного селена будут локализованы отрицательно заряженные дефекты Se^- . Обладая избытком электронов, они будут сорбировать молекулярный кислород, который является акцептором. При этом электронная плотность на связях дефектного атома со своими соседями уменьшается, и они могут быть легко атакованы молекулами воды, являющимися электронодонорами. В результате дефектный атом превращается в молекулу селенистой кислоты, а соседний атом превращается в исходный дефект.



Зависимость влияния содержания воды в газовой фазе на окисление аморфного селена представлена на рисунке 3. Из нее следует, что вода выступает именно как реагент, поскольку с увеличением концентрации паров воды в газовой скорости окисления селена растет, а над 92% серной кислотой процесс практически не идет.

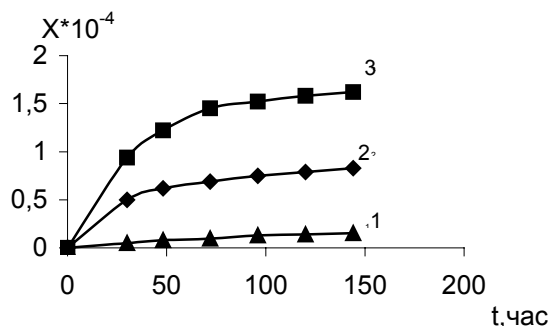


Рис. 3 Влияние давления паров воды на скорость окисления аморфного селена: 1-при $P_{\text{H}_2\text{O}}$ мене 0,2Па; 2-при $P_{\text{H}_2\text{O}}=3013$ Па; 3-при $P_{\text{H}_2\text{O}}=4100$ Па

Скорость окисления аморфного селена, на поверхность которого были нанесены ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} увеличивается в 5-10 раз. Но характер основных закономерностей остается неизменным (рис. 4).

Используя этот же подход, можно предложить механизм катализа процесса окисления селена металлами с переменной валентностью. Отрицательно заряженный дефект сорбирует положительный двухвалентный ион меди, компенсируя одну из валентностей. В результате его способность сорбировать кислород повышается. Затем в результате перегруппировок кислород передается атому селена и медь вновь превращается в двухвалентную, которая опять сорбирует кислород.

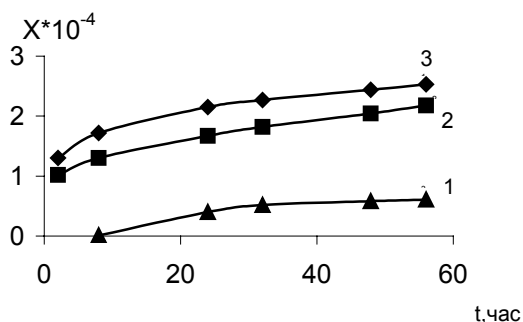
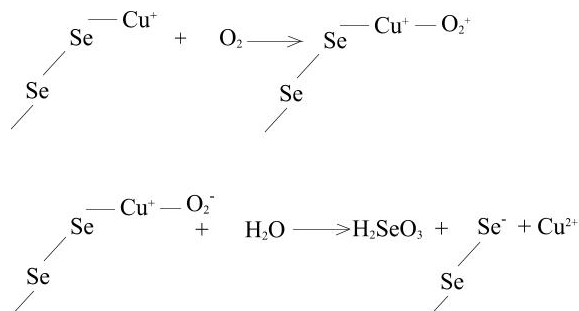


Рис. 4. Кинетика окисления аморфного селена в присутствии ионов меди и железа: 1-без катализатора; 2-с примесями Cu^{2+} ; 3- с примесями Fe^{3+}



Каталитическое действие ионов Cu^{2+} на процесс окисления аморфного селена по предлагаемому механизму состоит в том, что на одновалентной меди молекулы O_2 сорбируются в большей степени, что обусловлено практически заполненной электронами d-орбиталью меди. Кроме того, разница в энергетических состояниях Cu^{2+} и Cu^+ невелика ($\Delta E=0,159$ В).

Ионы Fe^{3+} также катализируют окисление аморфного селена кислородом и парами воды, хотя и в меньшей степени. Исходя из предложенного механизма, этот факт можно объяснить большей разницей в энергетических состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+} ($\Delta E=+0,771$ В) и не

полностью заполненной электронами d – орбиталью железа.

С целью оценки каталитического действия ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} на окислительные процессы на поверхности селена в жидких средах нами было исследовано растворение аморфного Se в 17% азотной кислоте. Зависимость времени полного растворения навески (0,05г) в 60 мл раствора 17% азотной кислоты с различным содержанием ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} представлены на рис. 5 .

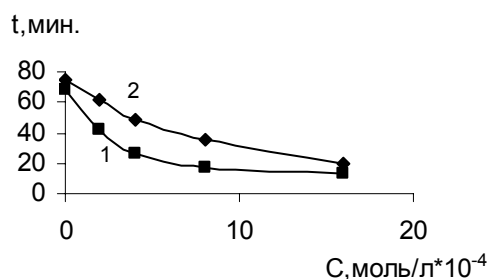


Рис. 5. Время полного растворения аморфного селена в 17% азотной кислоте с примесями меди и железа: 1 – с ионами Cu^{2+} ; 2 – с ионами Fe^{3+}

При отсутствии ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} процесс растворения протекает очень медленно. Время полного растворения составляет 70 минут. Добавление ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} значительно ускоряет процесс, причем с ростом концентрации ионов скорость растворения растет. При содержании ионов $\text{Cu}^{2+} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л навеска растворяется за 50 минут, а при $\text{Cu}^{2+} = 1,6 \times 10^{-2}$ моль/л соответственно 13 минут для Cu^{2+} и 15 минут для Fe^{3+} . Тем не менее при увеличении концентрации ионов более 1×10^{-2} моль/л скорость растворения возрастает несущественно.

О механизме растворения аморфного селена в HNO_3 и каталитического действия на этот процесс ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} по результатам выполненного эксперимента однозначно судить нельзя. Однако можно предположить, что, образующийся в кислой среде нитроний-ион (NO_2^+), сорбируется на отрицательно заряженных дефектах, ослабляя связи этого атома с соседями. В дальнейшем происходит перераспределение атомов кислорода между азотом и селеном.

Ионы меди и железа, по-видимому, играют ту же роль, что и при окислении селена кислородом и парами воды. Сорбируясь на дефектах они ослабляют связи на соседних атомах.

Установленные закономерности позволяют сделать вывод о том, что механизмы и каталитического и некаталитического процес-

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ АМОРФНОГО КРАСНОГО СЕЛЕНА ИОНАМИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

са во многом схожи. Ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} облегчают сорбцию молекул O_2 и перераспределение электронов в системе $\text{Se}^- - \text{Cu}^{2+} - \text{O}_2$, чем и обусловлен каталитический эффект.

Полученные в представленной работе результаты позволяют сделать вывод о том, что химическая активность аморфного селена в значительной степени связана с его микроструктурой и наличием дефектов, на которых начинается химическое взаимодействие с окислителями как в газовой так и в жидкой средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, выполненные в рамках настоящей работы, показали, что существует несомненная связь между концентрацией дефектов в аморфном красном селене и склонностью его к окислению кислородом и парами воды, а также в растворах азотной кислоты. Этот факт подтверждается как результатами адсорбции ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} на поверхности селена, так и результатами его каталитического окисления в присутствии этих ионов. Во-первых, количество сорбируемого вещества при увеличении концентрации исходных растворов ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} выше 0,05 моль/л практически не растет, т.е. количество активных центров ограничено. Во-вторых, увеличение скорости растворения в

азотной кислоте так же прекращается при повышении концентрации ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} в тех же пределах, что коррелирует с экспериментами по адсорбции. Аналогичная картина наблюдается при каталитическом окислении аморфного красного селена кислородом и парами воды.

Учитывая то, что систематическое изучение рассматриваемых в работе процессов выполняется впервые, многие вопросы не удалось изучить достаточно глубоко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. Под ред. Танаева И.В.-М: Высшая школа, 1961.-284с.
2. Уильямс У.Дж. Определение анионов. М.: Мир, 1982 – 624 с.
3. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродский. – М.: Мир, 1983. – 419 с.
4. Электронные процессы в слоях аморфного селена / Артоболевская Е.С., Семикова Е.Г., Тахенков Б.А. и др.// Широкозонные полупроводники и диэлектрики.-Л.: Химия,1985.-223с.
5. Домин А.В. Кинетика и основные закономерности окисления аморфного красного фосфора кислородом и парами воды: Дис. ...канд. хим. наук. -Барнаул, 1990.-143 с.
6. Таланов Н.Д., Серанская Г.В., Степанов Л.Г. Окисление элементарного красного фосфора в присутствии соединений меди //Тр./ НИИУИФ. 1968. Вып. 209. 159-162 с.