

УДК 541.13

М. Б. ДЕРГАЧЕВА, Н. В. ПЕНЬКОВА

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТЕЛЛУРА (IV) В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Методом циклической вольтамперометрии и кулонометрического анализа изучен механизм восстановления  $\text{Te(IV)}$  в сернокислом электролите на стеклоуглеродном электроде. Показано, что восстановление ионов  $\text{Te(IV)}$  протекает в две стадии: сначала  $\text{Te(IV)}$  восстанавливается до  $\text{Te(0)}$ , затем  $\text{Te(0)}$  до  $\text{Te(-2)}$ .

Литературные данные [1-9] свидетельствуют о том, что электрохимические реакции восстановления  $\text{Te(IV)}$  из кислых растворов достаточно подробно исследовались на таких твердых электродах, как платиновый, золотой, графитовый. Образование оксидов на платине [9] или высокая пористость графита [1] влияют на адсорбционные свойства электродов и процессы электровосстановления на них. Ряд работ по электровосстановлению ионов  $\text{Te(IV)}$  выполнен в комплексообразующих средах [1,5]. Сведения о механизмах восстановления и стадийности реакций на гладком стеклоуглеродном электроде ограничены [10]. Не до конца ясен вопрос о возможности прямого электровосстановления  $\text{Te(IV)}$  до  $\text{Te(-2)}$  при достаточно отрицательных потенциалах.

В данной работе методом циклической вольтамперометрии и кулонометрического анализа установлен вопрос механизма восстановления  $\text{Te(IV)}$  на стеклоуглеродном электроде и рассмотрено влияние стадии образования элементарного теллура на этот процесс.

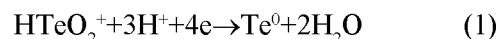
### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вольтамперометрические измерения проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке, представляющей собой герметичный сосуд из стекла пирекс, с разделенными анодным и катодным пространствами. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный дисковый электрод с видимой поверхностью  $0,07 \text{ см}^2$ . В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая спираль с большой поверхностью ( $1,5 \text{ см}^2$ ). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод в насыщенном растворе  $\text{KCl}$ . Все экспериментально полученные значения потенциалов в данной работе приведены относительно

хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве фонового электролита применялся раствор состава  $0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

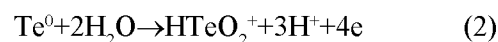
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс электровосстановления  $\text{Te(IV)}$  в сернокислом электролите был изучен методом снятия вольтамперных кривых восстановления-окисления с разверткой до различных потенциалов в катодную область от 0 до  $-0,3 \text{ В}$ , от 0 до  $-0,6$  и от 0 до  $-0,8 \text{ В}$ . При исследовании области потенциалов первого пика восстановления по уравнению



выполнили анализ полученных данных по величине тока и потенциала пика окисления элементарного  $\text{Te(0)}$ , осажденного в процессе восстановления на электроде. Полученные результаты представлены на рис. 1(а-в).

Сопоставление вольтамперных кривых при развертке от 0 до  $-0,3$  и от 0 до  $-0,6 \text{ В}$  показывает, что на анодной части кривой пик окисления  $\text{Te(0)}$  до ионов  $\text{Te(IV)}$  по реакции



на рис. 1,б больше, чем на рис. 1, а. Это обусловлено тем, что при развертке потенциала до  $E = -0,6 \text{ В}$  продолжается электроосаждение  $\text{Te(0)}$  и на электроде накапливается большее его количество.

При увеличении интервала развертки потенциала  $0 \div -0,8 \text{ В}$  в катодной области появляются два пика восстановления ионов теллура по реакциям (1) и (3), а пик окисления в анодной области заметно уменьшается (рис. 1, в).



При циклическом электровосстановлении теллура(IV) при развертке потенциала от 0 до

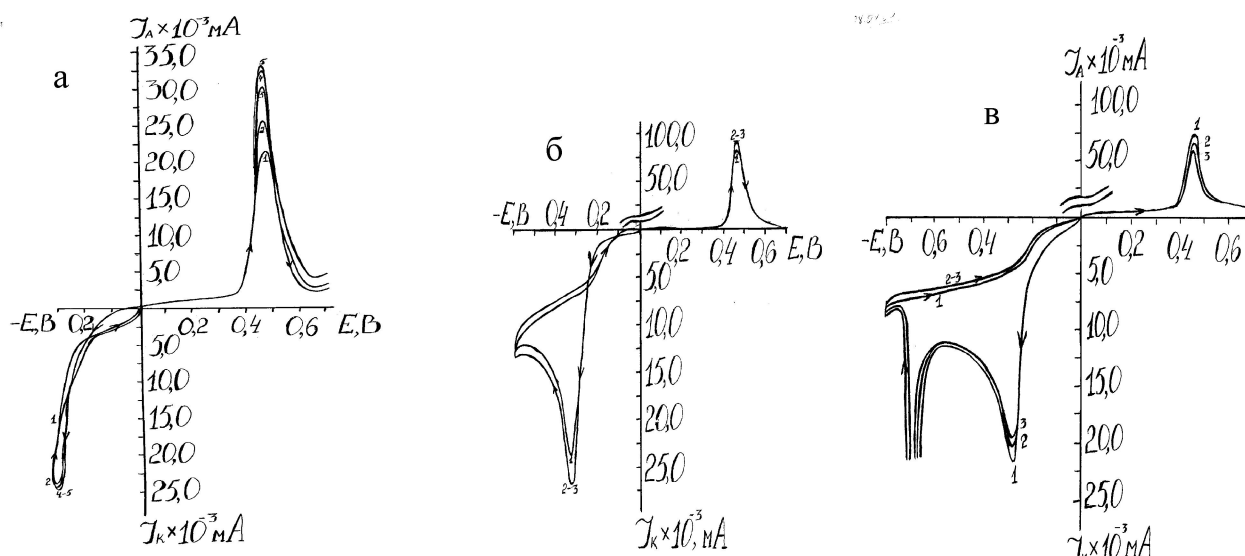


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые восстановления-окисления Te(IV) для различных интервалов развертки потенциалов.  $C_{Te(IV)} = 1 \cdot 10^{-3}$  M,  $V = 10$  мВ/с  
Интервалы развертки потенциала: а – от 0 до  $-0,3$  В и обратно до  $+0,8$  В; б – от 0 до  $-0,6$  В и до  $+0,8$  В; в – от 0 до  $-0,8$  В и до  $+0,8$  В. 1–5 – номера циклов

$-0,8$  В на необновляемой поверхности электрода, в соответствии с рис. 2 на втором и последующих циклах осаждение происходит на поверхности электрода, покрытой слоем теллура. Это приводит к облегчению восстановления за счет выигрыша энергии кристаллизации и смещению первой волны восстановления в область менее отрицательных значений потенциала. При последовательном циклическом осаждении величина тока пиков восстановления Te(IV) по реакциям (1) и (3) уменьшается за счет снижения электропроводности электрода.

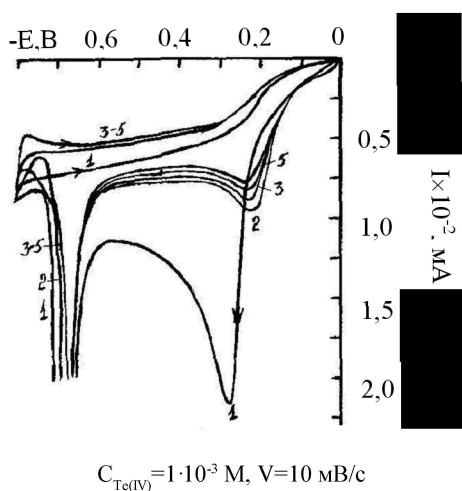
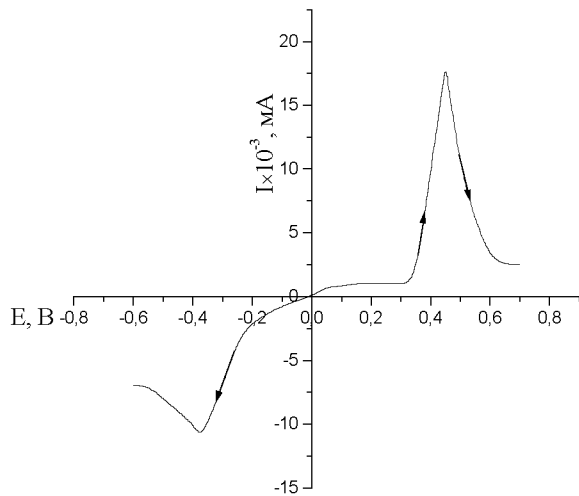


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые электровосстановления Te(IV)

Проведен кулонометрический расчет с учетом площади пика восстановления и окисления количества элементарного теллура, участвующего в электрохимическом восстановлении и окислении на электроде. Для проведения кулонометрического анализа вольтамперные кривые снимали без обратного хода до различных катодных потенциалов (рис. 3 и 4). Расчет показал, что при электроосаждении в области потенциалов восстановления Te (IV) по реакции (1) ( $E = 0 \div -0,6$  В) и последующем окислении продуктов восстановления (см. рис. 3) число кулонов, затраченных на восстановление, равно числу кулонов, пошедших на окисление электроосажденного теллура.

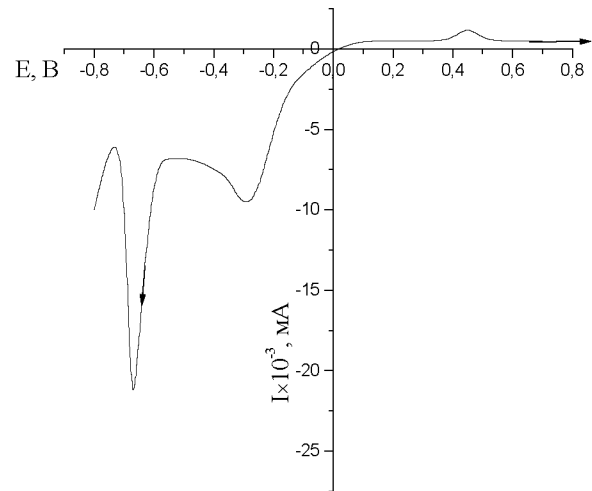
Из рис. 4 видно, что при развертке потенциалов в область отрицательных значений, при которых осуществляются две стадии восстановления теллура(IV) по реакции (1) и Te(0) по реакции (3), т.е. от 0 до  $-0,8$  В, пик окисления Te(0) в анодной области практически не наблюдается.

Число зарядов электричества, затраченных на окисление, во много раз меньше, чем затраченных на восстановление по реакции (1). Это свидетельствует об удалении теллура с поверхности электрода при потенциале  $-0,70 \pm 0,03$  В в результате его восстановления до  $Te^{2-}$  по реакции (3). Это подтверждает представление о том, что при этих потенциалах в реакции (3) участвует элементарный Te(0), образовавшийся по реакции (1). Отметим, что на рис. 1, в присутствует



$C_{\text{Te(IV)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $V = 10 \text{ мВ/с}$

Рис. 3. Вольтамперная кривая восстановления-окисления Te(IV) в интервале  $E = 0 \div -0,6 \text{ В}$  и  $E = 0 \div 0,7 \text{ В}$



$C_{\text{Te(IV)}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $V = 10 \text{ мВ/с}$

Рис. 4. Вольтамперная кривая восстановления-окисления Te(IV) в интервале  $E = 0 \div -0,6 \text{ В}$  и  $E = 0 \div 0,7 \text{ В}$

пик окисления Te(0) после развертки потенциала в катодную область до  $E = -0,8 \text{ В}$  и обратно до  $+0,7 \text{ В}$ . Появление этого пика связано с накоплением Te(0) на поверхности электрода по реакции (1) при обратном ходе кривой.

В кислом растворе ионы теллурида с отрицательной валентностью (-2) крайне неустойчивы и удаляются в виде теллурида водорода. Однако появление небольшой волны окисления теллура на рис. 4 может быть следствием частичного их взаимодействия с ионами теллура(IV) по химической реакции



Ранее было показано [10], что накопление теллура(0) на поверхности стеклоуглеродного электрода при потенциале предельного тока  $E = -0,40 \text{ В}$  приводит к увеличению пика окисления Te(0) ( $E = +0,42 \text{ В}$ ), если после накопления вести развертку потенциалов только в положительной области, в интервале  $E = 0 \div +0,70 \text{ В}$ . Развертка потенциалов только в катодную область после накопления теллура(0) в этих же условиях приводит к увеличению пика дальнейшего восстановления Te(0) до Te(-2) при  $E = -0,67 \text{ В}$  по реакции (3).

Таким образом, установлено, что на стеклоуглеродном электроде из сернокислого электролита восстановление ионов Te(IV) протекает в две стадии, по реакциям (1) и (3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гридаев В.Ф., Каплан А.А., Стромберг А.Г. Исследование процессов разряда-ионизации теллура на твердом электроде в комплексообразующих средах методом ПНН // Успехи полярографии с накоплением. 1973.
2. Dennison S., Webster S. An electrochemical and optical microscopic study of the reduction of  $\text{HTeO}_2^+$  in aqueous acid solution // J. Electroanal. Chem. 1991. 314, №1-2. P.207-222.
3. Saggs D.W., Stickney J.L. Characterization of atomic layers of tellurium electrodeposited on the low index planes of gold // J. Phys. Chem. 1991. V. 95, N24. P.10056-10064.
4. Yagi I., Lanzl J.M., Nakabayashi S., Corn R.M., Uosaki K. In situ optical second harmonic generation studies of electrochemical deposition of tellurium on polycrystalline gold electrodes // J. Electroanal. Chem. 1996. V. 401, N1-2. P.95-101.
5. Абасова Н.К., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. Электрохимические реакции теллура (IV) на платине, теллуре и пирографите // Электрохимия. 1996. Т.32, №10. С.1179-1184.
6. Бигелис В.М., Парманов Т.И., Абраров О.А. / А.С. СССР. №106421. 1981.
7. Mori E., Baker C.K., Reynolds J.R., Rajeshwar K. Aqueous electrochemistry of tellurium at glassy carbon and gold. A combined voltammetry-oscillating quartz crystal microgravimetry study // J. Electroanal. Chem. 1988. 252. P.441-451.
8. Sakashita M., Lochel B., Strehblow H. An examination of the electrode reactions of Te, HgTe and  $\text{Cd}_{0.2}\text{Hg}_{0.8}\text{Te}$  with rotating-split-ring-disc electrodes // J. Electroanal. Chem. 1982. 140. P.75-89.
9. Santos M.C., Machado S.A.S. A voltammetric and nanogravimetric study of Te underpotential deposition on Pt in perchloric acid medium // Electrochimica Acta- 2005. V. 50, N 11. P.2289-2295.

10. *Фогель Л.А.* Электрохимические реакции с участием ионов теллура (IV) и их роль в процессах электроосаждения полупроводниковых соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алматы, 2002. 27 с.

### **Резюме**

Цикльді вольтамперометриялық және кулонометриялық талдау арқылы Те (IV) күкірт қышқылы электролитінде шыны көміртек электродында тотықсыздану

механизмі зерттелді. Те (IV) иондарының тотықсыздануы 2 сатыда өтеді, алғашында Те (IV) Те (0)-ге дейін тотықсызданады, содан кейін Те (0) Те (-II)-ге дейін тотықсызданады.

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

*Поступила 03.03.2006 г.*