

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ, М.Б. ДЕРГАЧЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ТЕ(IV) И Cd(II) МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Влияние продуктов электрохимических и гетерогенных химических реакций ионов теллура на формирование CdTe изучено методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде из растворов, содержащих ионы Te(IV) и Cd(II). Показано, что при изменении степени заполнения поверхности электрода продуктами катодных и анодных реакций могут изменяться природа материала электрода, его реакционная способность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольт-амперные кривые электровосстановления Te(IV) на стеклоуглеродном электроде обсуждались ранее [1, 2]. В данной работе методом циклической вольтамперометрии получены экспериментальные данные с участием ионов Te(IV) и Cd(II). Методика экспериментов описана в работе [1]. Потенциалы приведены относительно хлор-серебряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl.

На рис. 1, а, б, в приведены циклические вольт-амперные кривые электровосстановления ионов Te(IV) $3,8 \cdot 10^{-4}$ M без ионов Cd(II) и при разных концентрациях Cd(II) на стеклоуглеродном электроде из аммиачно-хлоридного буферного раствора ($\text{pH}=8,4$; $\pi=0,4$; $\mu=2$). Введение ионов Cd(II) $3,8 \cdot 10^{-4}$ M в раствор фонового электролита, содержащего постоянную концентрацию ионов Te(IV) $3,8 \cdot 10^{-4}$ M (рис. 1, б), приводит к существенным изменениям на вольт-амперных кривых Te(IV). Прежде всего следует отметить отсутствие характерной волны электровосстановления Te(IV) в области потенциалов $-0,55 \div -0,65$ В, наблюдавшейся на рис. 1, а. В интервале потенциалов более отрицательных, чем $-0,90$ В, на катодных вольт-амперных кривых (рис. 1, б, кривая 1) наблюдаются два максимума: первый при потенциале $-0,90$ В, второй при $-1,08$ В. Эти два максимума практически не наблюдаются после изменения направления развертки потенциала в область более положительных потенциалов.

На анодной вольт-амперной кривой при $E=-0,87$ В появляется небольшой максимум, который обусловлен ионизацией Cd(0). Однако величина тока этого максимума существенно меньше тока ионизации Cd(0) для аналогичной

концентрации Cd(II) в отсутствие Te(IV) (рис. 2, а). Такое отличие, по-видимому, связано с взаимодействием ионов Cd(II) с $\text{Te}^{2-}(\text{HTe})$ с образованием CdTe. Следовательно, анодный пик на кривой 1 (см. рис. 1, б) определен ионизацией Cd(0),

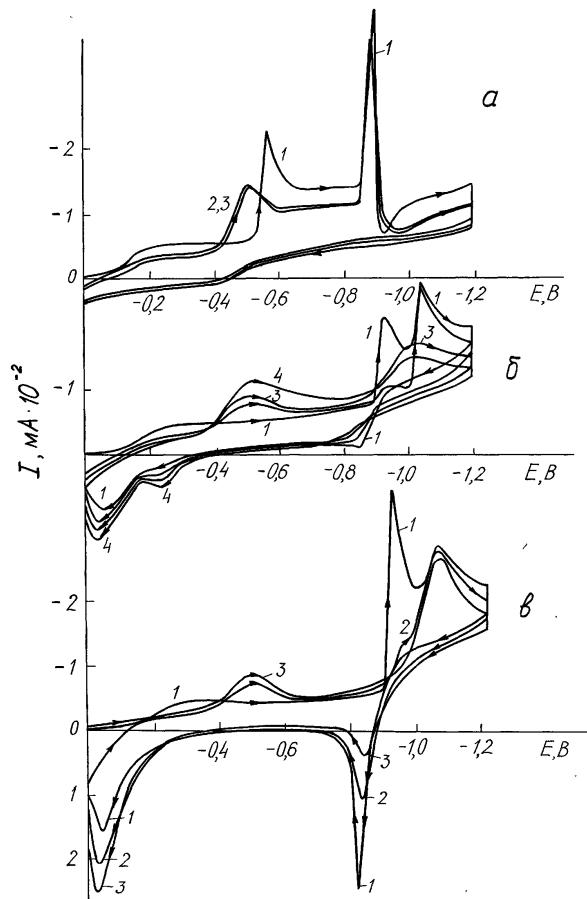


Рис. 1. Циклические катодные и анодные вольт-амперные кривые на стеклоуглеродном электроде в аммиачно-хлоридном буферном растворе ($\text{pH} = 8,4$; $\pi = 0,4$; $\mu = 2$) при постоянной концентрации Te(IV) $3,8 \cdot 10^{-4}$ M и разных концентрациях Cd(II) (M): а – 0; б – $3,8 \cdot 10^{-4}$; в – $7,8 \cdot 10^{-3}$; 1 – 4 – количество циклов

не связанного с $\text{Te}^{2-}(\text{HTe}^-)$. В области потенциалов, близких к $-0,1$ В на вольт-амперной кривой (рис. 2, б, в) появляется еще один анодный максимум тока.

Последующее снятие катодных вольт-амперных кривых (рис. 1, б, кривые 2–4) на необновленной поверхности электрода в интервале потенциалов от 0 до $-1,2$ В с обратным реверсом развертки потенциала позволяет обнаружить пологий катодный максимум тока в области потенциалов $-0,4 \div -0,5$ В, отсутствующий на кривой 1 с обновленной поверхностью. По мере последовательного фиксирования величина тока этого максимума увеличивается (см. рис. 1, б, кривые 2–4). В этих условиях два последовательных максимума при $E \approx -0,90$ В и $E \approx -1,08$ В трансформируются в единственный пологий максимум, величина тока которого уменьшается (см. рис. 1, б, кривые 2–4). С увеличением числа циклов на анодных кривых максимум тока ионизации $\text{Cd}(0)$ уменьшается, а максимум тока при $E \approx -0,10$ В имеет тенденцию к росту. При $E \approx -0,25$ В на анодной вольт-амперной кривой наблюдается еще один максимум, величина тока которого в этих условиях также возрастает.

Повышение концентрации $\text{Cd}(\text{II})$ ($C_{\text{Cd}(\text{II})} = 7,8 \cdot 10^{-4}$ М) при постоянной концентрации $\text{Te}(\text{IV})$ $3,8 \cdot 10^{-4}$ М (см. рис. 1, в) приводит к увеличению тока максимума ($E = -0,90$ В) на катодном участке вольт-амперной кривой и изменению формы последующего максимума при более отрицательных потенциалах. С ростом концентрации $\text{Cd}(\text{II})$ анодный максимум ионизации $\text{Cd}(\text{II})$ при $E \approx -0,87$ В, а также максимум при $E \approx -0,10$ В повышается. Величина этих максимумов заметно больше аналогичных максимумов, представленных на рис. 1, б. При снятии циклических вольт-амперных кривых без обновления поверхности электрода, как и на рис. 1, б, в области потенциалов $-0,4 \div -0,6$ В появляется катодный максимум (см. рис. 1, в, кривые 2, 3). Однако ток этого максимума заметно меньше, чем ток аналогичного максимума на рис. 1, б.

В процессе циклирования ток максимума при $E \approx -0,9$ В, обусловленный электровосстановлением аммиачных комплексов $\text{Cd}(\text{II})$, резко уменьшается. На анодных вольт-амперных кривых максимум тока ионизации $\text{Cd}(0)$ с ростом числа циклов существенно уменьшается, тогда как анодный максимум при $E \approx -0,1$ В увеличивает-

ся. Анодный максимум при $E \approx -0,25$ В, наблюдаемый на рис. 1, б, в случае избытка в исследуемом растворе ионов $\text{Cd}(\text{II})$ на вольт-амперных кривых не проявляется (см. рис. 1, в, кривые 1–3).

Представляло интерес установить влияние концентрации $\text{Te}(\text{IV})$ на характер вольт-амперных кривых в исследуемом буферном растворе, содержащем постоянную концентрацию $\text{Cd}(\text{II})$ $3,8 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 2, а). Увеличение концентрации $\text{Te}(\text{IV})$ при сохранении постоянной концентрации $\text{Cd}(\text{II})$ вызывает рост тока максимума при $E \approx -1,08$ В без существенного изменения тока максимума при $E \approx -0,90$ В (см. рис. 2, в, кривая 1). С изменением направления развертки потенциала на анодных кривых не наблюдается характерный максимум тока ионизации $\text{Cd}(0)$ при $E \approx -0,87$ В, вместо которого на вольт-амперной кривой появляется катодная волна. Предельный ток этой волны следует отнести к волне электровосстановления $\text{Te}(\text{IV})$. При более положитель-

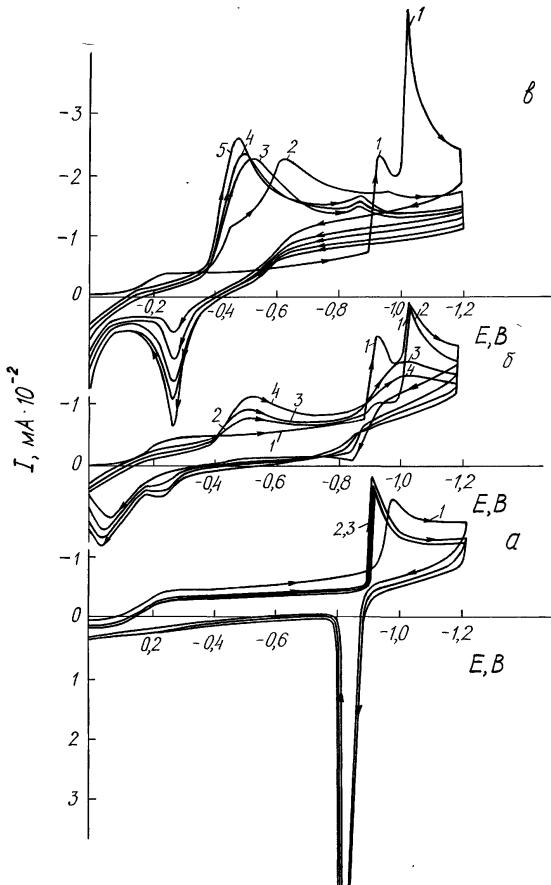


Рис. 2. Катодные и анодные вольт-амперные кривые на стеклоуглеродном электроде в аммиачно-хлоридном буферном растворе ($\text{pH} = 8,4$; $\pi = 0,4$; $\mu = 2$) при постоянной $C_{\text{Cd}(\text{II})} = 3,8 \cdot 10^{-4}$ М и разных $C_{\text{Te}(\text{IV})}$ М: а: $a = 0$; б: $b = 3,8 \cdot 10^{-4}$; в: $c = 7,8 \cdot 10^{-4}$; 1–4 – число циклов

ных потенциалах на анодной кривой наблюдается единственный максимум с $E \approx -0,25$ В (см. рис. 2, в), а максимум с $E \approx -0,1$ В практически отсутствует.

Повторное снятие вольт-амперных кривых на исследуемом электроде без обновления поверхности приводит к изменению вида катодных и анодных кривых (см. рис. 2, в, кривые 2–5). На катодных вольт-амперных кривых при потенциалах $\approx -0,4$ В наблюдается волна, которая имеет сложную форму. С увеличением числа циклов эта волна приобретает вид единственной волны с пологим максимумом (кривые 3–5). Следует отметить, что начальный потенциал этой волны совпадает с потенциалом электровосстановления Te(IV) на стеклоуглеродном электроде с необновленной поверхностью (см. рис. 1, а, кривые 2, 3).

Из рис. 2, в следует, что на катодных кривых (кривые 2–5) не проявляются максимумы тока, характерные для восстановления амиачных комплексов Cd(II) при $E \approx -0,9$ В и ионов Te(IV) ($E \approx -1,08$ В), которые имеют место на обновленной поверхности электрода (кривая 1). С изменением направления развертки потенциала величина тока катодной волны, наблюдавшейся в интервале потенциалов от -1,2 до -0,55 В, уменьшается, а величина тока анодного максимума при $E \approx -0,25$ В растет.

С изменением интервала потенциалов фиксирования вольт-амперных кривых от 0,4 до -1,2 В, т.е. в условиях наложения начального потенциала, приводящего к растворению продуктов катодного восстановления Te(IV) и Cd(II), вольт-амперные кривые приобретают вид, близкий к исходным кривым на обновленной поверхности. Это хорошо видно из рис. 3, а, б, на котором сопоставлены циклические вольт-амперные кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде в исследуемом амиачно-хлоридном растворе, с той лишь разницей, что на рис. 3, а кривые приведены в интервале потенциалов от 0 до -1,2 В, а на рис. 3, б кривые получены от 0,4 до -1,2 В.

При повторном снятии вольт-амперных кривых (см. рис. 3, б) уменьшается максимум тока электровосстановления ионов Cd(II) ($E \approx -0,90$ В), а максимум тока, соответствующий восстановлению Te(IV) ($E \approx -1,08$ В) изменяется незначительно (см. рис. 3, б, кривые 2–4). С изменением направления развертки потенциала величина катодного тока электровосстановления Te(IV) в

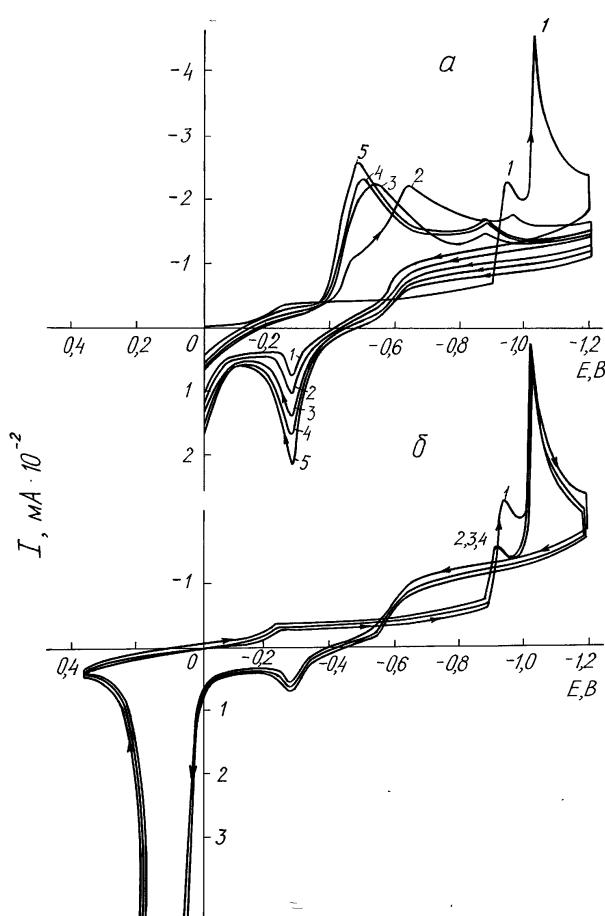


Рис. 3. Катодные и анодные вольт-амперные кривые на стеклоуглеродном электроде при циклировании в амиачно-хлоридном буферном растворе ($pH=8,4$; $\pi=0,4$; $\mu=2$) в присутствии $3,8 \cdot 10^{-4}$ М Cd(II) и $7,8 \cdot 10^{-4}$ М Te(IV) в интервале потенциалов от 0 до -1,2 В (а) и от 0,4 до -1,2 В (б); 1–4 – число циклов

области потенциалов от -1,2 до -0,55 В меняется незначительно. Аналогичная тенденция характерна и для анодных максимумов при $E \approx -0,25$ В и $E \approx 0,13$ В.

Циклические вольт-амперные кривые, полученные на стеклоуглеродном электроде в исследуемом растворе, содержащем избыток Cd(II) ($C_{Cd(II)} = 7,8 \cdot 10^{-4}$ М) по сравнению с Te(IV) ($C_{Te(IV)} = 3,8 \cdot 10^{-4}$ М), в интервале потенциалов от 0,4 до -1,2 В приведены на рис. 4, б. Кривые на рис. 4, б сопоставлены с аналогичными кривыми, которые фиксировали в интервале потенциалов от 0 до -1,2 В (рис. 4, а). В соответствии с рис. 4, б поляризация электрода при $E=0,4$ В обеспечивает удаление продуктов катодной реакции с поверхности электрода по реакции



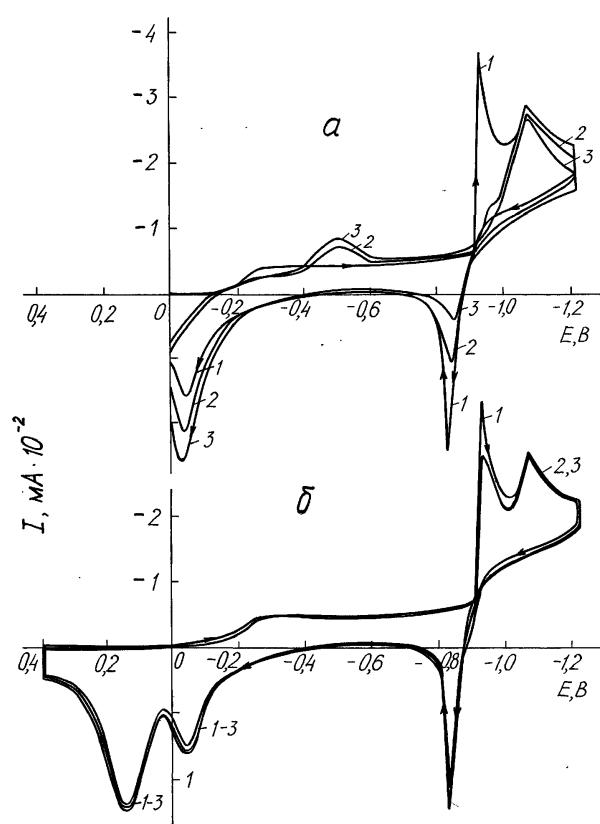


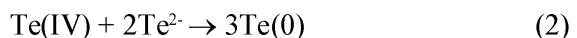
Рис. 4. Катодные и анодные вольт-амперные кривые на стеклоуглеродном электроде при циклировании в аммиачно-хлоридном буферном растворе ($\text{pH} = 8,4$; $\pi = 0,4$; $\mu = 2$) в присутствии $7,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Cd(II) и $3,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Te(IV) в интервале потенциалов от 0 до $-1,2\text{V}$ (а) и от $0,4$ до $-0,2\text{V}$ (б); 1–3 – число циклов

В этих условиях циклические вольт-амперные кривые отличаются от кривых, приведенных на рис. 4, а. Из рис. 4, б следует, что на катодных кривых (кривые 1–3) в области потенциалов $-0,4 \div -0,6\text{ V}$ отсутствует пологий катодный максимум, а максимумы тока при $E \approx -0,90\text{ V}$ и $E \approx -1,08\text{ V}$ изменяются незначительно. Аналогичная тенденция характерна и для анодных максимумов с $E \approx -0,87\text{V}$, $E \approx -0,10\text{V}$ и $E \approx 0,13\text{ V}$.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1–4, позволяют получить независимую информацию о роли продуктов электрохимических и гетерогенных химических реакций в электродных процессах Te(IV) в присутствии ионов Cd(II). Независимо от того, присутствуют ли в исследуемом растворе избыток ионов Te(IV) или Cd(II), максимум тока электровосстановления Cd(II) на необновленной поверхности стеклоуглеродного электрода заметно понижается.

В связи с этим можно предположить, что появление Te(0) на поверхности стеклоуглеродного электрода либо тормозит восстановление ионов Cd(II), либо электровосстановление Te(IV) протекает до $\text{Te}^{2-}(\text{HTe}^-)$, который связывается с ионами кадмия (II) с образованием CdTe. Последнее предположение согласуется с данными, полученными на ртутном электроде в кислых растворах [4].

Максимум тока на вольт-амперных кривых при потенциале $E \approx -1,08\text{ V}$ соответствует электровосстановлению Te(IV) до $\text{Te}^{2-}(\text{HTe}^-)$. Однако в результате протекания последующей гетерогенной реакции репропорционирования



образуется Te(0), который покрывает поверхность стеклоуглеродного электрода, изменения его природу. Нельзя также исключить, что ионы $\text{Te}^{2-}(\text{HTe}^-)$ могут вступать во взаимодействие с ионами Cd(II), диффундирующими к поверхности электрода с образованием на его поверхности CdTe:



Об образовании CdTe свидетельствует понижение или отсутствие тока ионизации Cd(0) в процессе циклирования вольт-амперных кривых. Образование на поверхности электрода CdTe служит причиной появления анодного максимума при $E \approx -0,10\text{ V}$, который отвечает реакции



Наличие на поверхности Te(0), образовавшегося по реакции репропорционирования (2) и в результате анодного окисления CdTe (4) приводит к развитию поверхности электрода. Не исключено, что это обстоятельство способствует электровосстановлению Te(IV) и увеличению тока, как это видно из катодных кривых (см. рис. 2, а, кривые 2–5). По этой же причине изменение природы материала электрода приводит к устранению ингибирующего действия адсорбированных на поверхности электрода аммиачных комплексов кадмия, которые уменьшают протонодонорную способность катионов аммония NH_4^+ , при электровосстановлении анионов TeO_3^{2-} и HTeO_3^- на стеклоуглеродном электроде.

В том случае, когда в исследуемом растворе $C_{\text{Cd(II)}} = 7,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$ превышает $C_{\text{Te(IV)}} = 3,8 \cdot 10^{-4}\text{M}$,

при изменении направления развертки потенциала от -1,2 В на противоположное практически отсутствует катодный ток, который характерен для аналогичных вольт-амперных кривых, полученных при потенциалах от -1,2 до -0,5 В из раствора, содержащего $C_{\text{Te(IV)}} = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ и $C_{\text{Cd(II)}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (см. рис. 2, в, 3, а). Причиной появления катодного тока в указанном интервале потенциалов при изменении направления развертки потенциала может быть образовавшийся по реакции репропорционирования (2) $\text{Te}(0)$, который способствует электровосстановлению $\text{Te}(\text{IV})$.

Анодный максимум при $E = -0,25$, как и максимум с $E \approx -0,1$ В, отвечает электроокислению CdTe до $\text{Te}(0)$ по реакции (3) с той лишь разницей, что при избытке $\text{Te}(0)$ и соответственно более высокой степени заполнения поверхности элементным теллуром потенциал этого максимума смещается в область более отрицательных потенциалов. Иными словами, потенциал анодного максимума окисления CdTe является функцией степени заполнения поверхности стеклоуглеродного электрода элементным $\text{Te}(0)$.

Таким образом, использование циклической вольтамперометрии позволяет дифференцировать вклад продуктов электродной реакции с участием ионов теллура в процессы электрохимического формирования CdTe .

ЛИТЕРАТУРА

1. Дергачева М.Б., Стациук В.Н., Фогель Л.А. Электроосаждение пленок CdTe из аммиачно-хлоридного буферного электролита // Ж.прикл.химии. 2004. Т.77, № 2. С.230-234.
2. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., Fogel L.A. Electrodeposition of CdTe from ammonia-chloride buffer electrolytes // J. Electroanalyst. Chem. 2005. V. 579, N 1. P. 43-49.
3. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., Fogel L.A. Electrodeposition of Te (IV) anions on mercury electrode in neutral solutions in presence of 2,2'-dipyridil and $\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$ -complexes // J.New Mat.Electrochem.Systems. 2003. V.1. P.33-37.
4. Дергачева М.Б., Стациук В.Н., Фогель Л.А. Электровосстановление катионов Te (IV) на ртутном электроде в присутствии катионов Cd (II) и Pb (II) // Доклады НАН РК. 2002. №5. С.44-52.

Резюме

CdTe түзілүіне Te ионының электрохимиялық және гетерогенді химиялық реакциялар өнімдерінің әсері шынықөміртек электродында циклді вольтамперметр әдісімен зерттелді. Электрод бетінің анодты және катодты реакция өнімдерімен толтырылу дәрежесінің өзгеруіне байланысты электрод материалының табигаты, оның әрекеттесу кабілеттіңін өзгеруі мүмкін екендігі көрсетілген.