

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

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ Te(IV) И Cd(II)

Рассмотрено протекание электродных реакций с участием ионов Te(IV) и Cd(II) в аммиачно-хлоридном буферном электролите на стеклоуглеродном электроде. Показано влияние продуктов электровосстановления ионов Te(IV) на механизм электродных процессов формирования CdTe .

Ранее нами исследовались электродные реакции совместного электровосстановления ионов Te(IV) и Cd(II) в кислых электролитах на р.к.э. методом классической и переменного-токовой полярографии [1–3]. Поскольку в кислых растворах наблюдалось электроосаждение элементарного теллура совместно с CdTe , отрицательно влияющего на фотосвойства полупроводниковых пленок, было предложено использовать в качестве электролита аммиачно-хлоридные буферные растворы. Исследования проводили на индифферентном стеклоуглеродном электроде, исключая взаимодействие с ним исходных и конечных продуктов, что способствует протеканию электродных процессов в «чистом виде».

В целях установления условий формирования полупроводникового соединения CdTe – эффективного материала для преобразования солнечной энергии в электрическую необходимо рассмотреть протекание электродных реакций с участием ионов Te(IV) и Cd(II) в аммиачно-хлоридном буферном электролите. Несмотря на то, что достигнут значительный прогресс в исследовании электродных реакций с участием ионов Te(IV) [4–8], остается не решенным вопрос о реакционной способности продуктов восстановления Te(IV) . Между тем без установления промежуточных и конечных продуктов гетерогенных химических и электрохимических реакций не может быть корректного интерпретирования механизма электродных процессов получения CdTe .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния продуктов катодных реакций ионов Te(IV) на его электровосстановление на обновляемой поверхности стеклоуглеродного электрода в отсутствие ионов Cd(II) , а

также рассмотрено влияние ионов Cd(II) на эти процессы. Методика эксперимента подробно описана в работах [9,10]. Все потенциалы приведены относительно хлор-серебряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl . На рис. 1, а, б, в показаны катодные вольт-амперные кривые электровосстановления анионов Te(IV) на стеклоуглеродном электроде из аммиачно-хлоридного буферного раствора с $\text{pH}=8,4$; буферной емкостью $\pi=0,4$ и ионной силой $\mu=2,0$ до разных конечных потенциалов – от $-0,8$ до $-1,2$ В с последующим сбросом потенциала до $-0,2$ В.

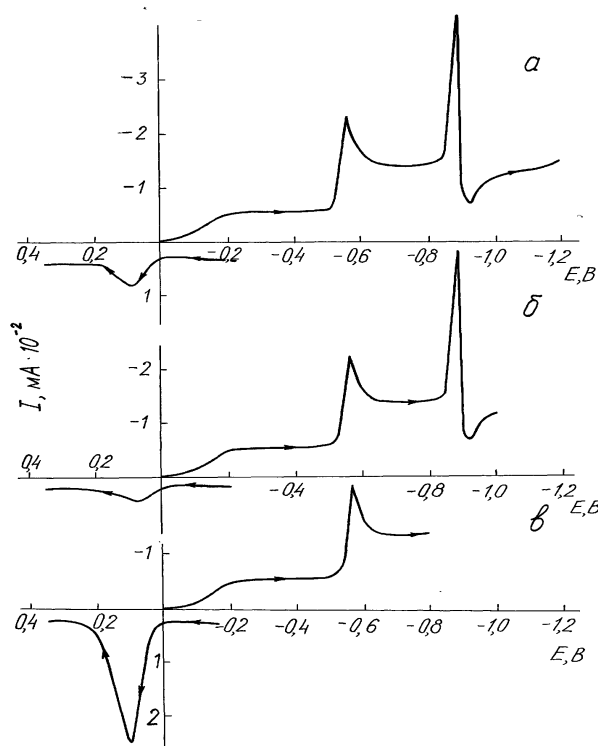
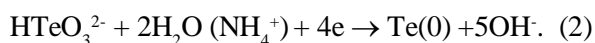
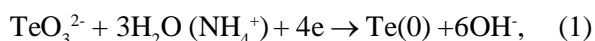


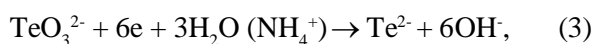
Рис. 1. Катодные и анодные вольт-амперные кривые на стеклоуглеродном электроде в аммиачно-хлоридном буферном растворе с $\text{pH}=8,4$; $\pi=0,4$; $\mu=2$, содержащем $3,8 \cdot 10^{-4}$ М Te(IV) , снятые до различных потенциалов (В): $-1,2$ (а); $-1,0$ (б); $-0,8$ (в)

Сброс потенциала исключает дополнительное накопление продуктов электровосстановления анионов Te(IV) при изменении направления развертки потенциала. От потенциалов $-0,2$ до $+0,4$ В фиксировали анодные вольт-амперные кривые. Из сопоставления анодных кривых (рис. 1, а, б, в) следует, что анодный максимум при $E = +0,13$ В, обусловленный окислением Te(0) в анионы Te(IV) , на кривой в (рис. 1) достигает максимального значения тока.

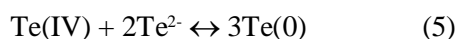
Это связано с тем, что при снятии катодных вольт-амперных кривых до $-0,8$ В (рис. 1, в) на поверхности стеклоглеродного электрода образуется Te(0) по суммарным реакциям:



В том случае, когда катодные вольт-амперные кривые снимают до более отрицательных значений $-1,0$ и $-1,2$ В (рис. 1, а, б) соответственно, величина анодного тока при $E = +0,13$ В заметно уменьшается. Причиной уменьшения тока является изменение природы конечных продуктов электровосстановления анионов Te(IV) . При потенциалах более отрицательных, чем $-0,9$ В, анионы Te(IV) восстанавливаются по реакциям



В результате протекания последующей гетерогенной химической реакции репропорционирования



на поверхности исследуемого электрода появляется Te(0) . Степень заполнения им поверхности стеклоглеродного электрода меньше, чем в результате электрохимических реакций (1,2). Некоторый рост тока анодного максимума (рис. 1, а) связан с увеличением продолжительности электролиза при смещении потенциала от $-1,0$ до $-1,2$ В в процессе снятия катодных вольт-амперных кривых. Это приводит к увеличению вклада Te(0) , образующегося на поверхности электрода по реакции (5). Таким образом, анализируя зависимость тока окисления продуктов реакции от интервала развертки катодного потенциала, можно судить об образовании различных продуктов электровосстановления Te(IV) на поверхности стеклоглеродного электрода.

Иные явления наблюдаются при электровосстановлении ионов Te(IV) на стеклоглеродном электроде в исследуемом растворе в присутствии ионов Cd(II) . В соответствии с рис. 2, а, б, в введение уже небольших добавок ионов Cd(II) в исследуемый раствор, содержащий постоянную концентрацию Te(IV) , вызывает смещение волны электровосстановления Te(IV) в область более отрицательных потенциалов, чем максимум электровосстановления Cd(II) на исследуемом электроде в аммиачно-хлоридном растворе. Природа наблюдаемого явления описана нами достаточно подробно в работах [9,10] и связана с уменьшением протондонорной способности воды на поверхности стеклоглеродного электрода при адсорбции аммиачных комплексов Cd(II) .

Как видно из рис. 2, а на вольт-амперных кривых, полученных в аналогичных условиях, что и на рис. 1, а, но в присутствии ионов Cd(II) ($C_{\text{Cd(II)}} = C_{\text{Te(IV)}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$), на катодных кривых наблюдаются два максимума при потенциалах, близких к $-0,95$ и $-1,1$ В. После достижения потенциала $E = -1,2$ В проводили сброс потенциала до $-0,2$ В и фиксировали анодные вольт-амперные кривые от потенциала $-0,2$ до $+0,4$ В. На анодных кривых в этом интервале потенциалов наблюдаются два

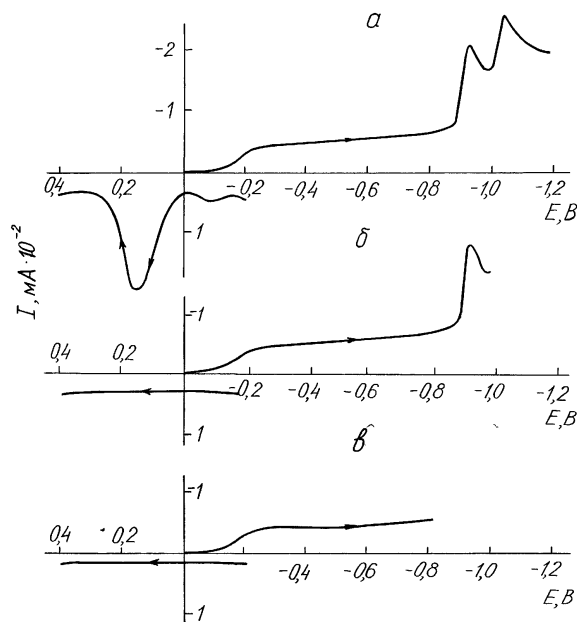


Рис. 2. Катодные и анодные вольт-амперные кривые на стеклоглеродном электроде в аммиачно-хлоридном буферном растворе с $\text{pH}=8,4$; $\pi=0,4$; $\mu=2$, содержащем $3,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Cd(II) и $3,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Te(IV) , снятые до различных потенциалов(В): $-1,2$ (а); $-1,0$ (б); $-0,8$ (в)

небольших максимума тока при $E \approx -0,1$ и $E \approx 0,13$ В. Установлено, что увеличение времени выдерживания электрода при потенциале $E = -1,1$ В приводит к росту тока этих анодных максимумов.

Следует также отметить, что максимум при $E = -0,1$ В не наблюдается на анодных вольт-амперных кривых, полученных в аналогичных условиях, не содержащих в электролите ионов Cd(II) (см. рис. 1, а). Это позволяет предположить наличие иных продуктов на поверхности электрода, которые отличаются от продуктов электровосстановления ионов Te(IV) в отсутствии ионов Cd(II).

Из вольт-амперных кривых (рис. 2, б, в) видно, что при развертке потенциала до $-0,8$ и $-1,0$ В анодные максимумы в интервале потенциалов от $-0,2$ до $+0,4$ В отсутствуют. Отсюда следует, что накопление продуктов электровосстановления теллура и его соединений с кадмием в этих условиях не происходит, а катодный максимум тока при $E = -0,9$ В не связан с электровосстановлением Te(IV) и обусловлен электровосстановлением аммиачных комплексов Cd(II).

В целях установления природы указанных анодных максимумов, приведенных на рис. 2, а, нами изучены анодные вольт-амперные кривые на стеклогуглеродном электроде в растворе, содержащем постоянную концентрацию Te(IV) $2 \cdot 10^{-4}$ (рис. 3, кривая 1) и разные концентрации Cd(II) (кривые 2–5) после накопления осадка на

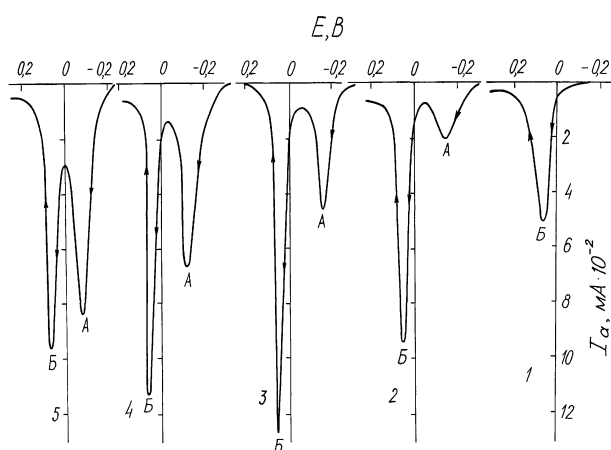


Рис.3. Анодные вольт-амперные кривые на стеклогуглеродном электроде после выдерживания при $E = -1,1$ В в течение 50 с и $t=80$ °С в аммиачно-хлоридном буферном растворе ($pH=8,4$; $\pi=0,4$; $\mu=2$) с постоянной концентрацией Te(IV) $2 \cdot 10^{-4}$ М и разной концентрацией Cd(II) (М): 1 – 0; 2 – $1,9 \cdot 10^{-4}$; 3 – $4,6 \cdot 10^{-4}$; 4 – $8,9 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1,4 \cdot 10^{-3}$

электроде при $E = -1,1$ В в течение 50 с и температуре 80 °С без перемешивания электролита.

Анодный максимум при $E=-0,1$ В обозначен через А, а при $E=+0,13$ В – через Б (см. рис. 3). С увеличением концентрации Cd(II) от $1,9 \cdot 10^{-4}$ до $4,6 \cdot 10^{-4}$ М ток максимума Б растет (см. рис. 3, кривые 2, 3), а при более высоких концентрациях понижается (кривые 4,5). Величина тока максимума А с ростом концентрации ионов Cd(II) непрерывно увеличивается (см. рис. 3, кривые 2–5). Изменение величины тока максимумов А и Б от концентрации ионов Cd(II) представлено на рис. 4.

Поскольку при потенциалах более отрицательных, чем $-1,1$ В, электровосстановление анионов теллура (IV) в исследуемых аммиачно-хлоридных растворах протекает по реакциям (3), (4), то при наличии в растворе ионов Cd(II), диффундирующих к поверхности электрода, наряду с элементарным Te(0), который образуется по реакции репропорционирования (5), происходит образование CdTe по реакции



Отсюда следует, что максимуму Б с $E \approx +0,13$ В отвечает электроокисление Te(0), образовавшегося по реакции (5) до Te(IV), тогда как максимуму А с $E \approx -0,1$ В соответствует анодная реакция

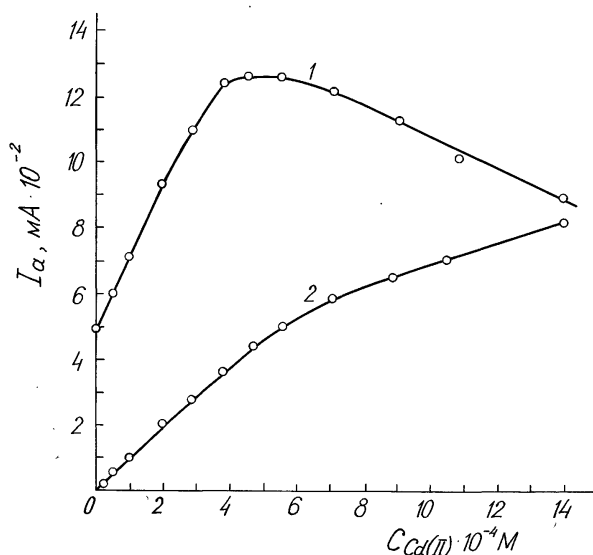
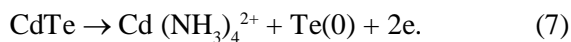


Рис. 4. Влияние концентрации Cd(II) М на величину тока анодных максимумов А (кривая 2) и В (кривая 1) ионизации продуктов электрохимической реакции, полученных на стеклогуглеродном электроде в аммиачно-хлоридном буферном растворе ($pH=8,4$; $\pi=0,4$; $\mu=2$)

Увеличение анодного тока максимума Б (см. рис. 3, кривые 2, 3 и рис. 4, кривая 1), очевидно, связано с ростом поверхностной концентрации $\text{Te}(0)$, образующегося по реакции (5). Однако последнее становится возможным при ускорении катодных реакций (3), (4), продукты которых участвуют в реакции репропорционирования (5). Согласно рис. 2 электровосстановление анионов $\text{Te}(\text{IV})$ происходит на поверхности стеклоуглеродного электрода, покрытой $\text{Cd}(0)$, образующимся при разряде аммиачных комплексов $\text{Cd}(\text{II})$. Поэтому ускорение реакций (3), (4) осуществляется элементарным $\text{Cd}(0)$, который обладает более высокой энергией гидратации и соответственно протондонорной способностью по сравнению со стеклоуглеродом [11].

Вместе с тем по мере увеличения концентрации ионов $\text{Cd}(\text{II})$ в исследуемом растворе становится возможным протекание реакции (6) с образованием CdTe , который конкурирует на поверхности электрода с $\text{Te}(0)$, являющемся продуктом реакции (5), вследствие чего величина тока максимума Б заметно уменьшается. Важно отметить, что в исследуемом интервале концентрации ионов $\text{Cd}(\text{II})$ величина тока максимума Б полностью не исчезает. Подобное становится возможным из-за того, что при окислении CdTe образуется $\text{Te}(0)$ [реакция 7)], который затем окисляется до $\text{Te}(\text{IV})$.

Таким образом, установлено, что при наличии в растворе ионов $\text{Cd}(\text{II})$, которые диффундируют к поверхности электрода, наряду с элементарным $\text{Te}(0)$, образующимся по реакции репропорционирования, формируется CdTe в результате химической реакции между ионами $\text{Cd}(\text{II})$ и Te^{2-} . Электроокисление CdTe протекает по реакциям: $\text{CdTe} \rightarrow \text{Te}(0) \rightarrow \text{Te}(\text{IV})$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А. Электровосстановление катионов $\text{Te}(\text{IV})$ на ртутном электроде в присутствии катионов $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ // Докл. НАН РК. 2002. №5. С.44-52.

2. Стацюк В.Н. Влияние ионов $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ на электровосстановление $\text{Se}(\text{IV})$ и $\text{Te}(\text{IV})$ на ртутном электроде // Вестник КазНУ им. аль-Фараби (сер.хим.). 2003. №3(31). С. 319-322.

3. Стацюк В.Н. Переменно-токовая полярография $\text{Se}(\text{IV})$ и $\text{Te}(\text{IV})$ в кислых сульфатных растворах // Докл. АН РК. 2003. №6. С.84-88.

4. Абаева Н.К., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А. Электрохимия реакций теллура (IV) на платине, теллуре и пирографите // Электрохимия. 1996. Т.32, № 10. С.1179-1184.

5. Sabary-Reinjest A., Peter L.M. On the Mechanism of the Cathodic Electrodeposition of Cadmium Telluride // J. Electrochem. Soc. 1993.V. 140, N 10. P. 2880-2887.

6. Meulenkaempfe E. A., Peter L. M. Mechanistic aspects of the electrodeposition of stoichiometric CdTe on semiconductor substrates // J.Chem. Soc.< Faraday Trans.> 1996. V. 92 (20). P. 4077-4082.

7. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., Fogel L.A. Electrodeposition of $\text{Te}(\text{IV})$ 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.

8. Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Пенькова Н.В. Получение совершенной структуры пленок CdTe // Новости науки Казахстана. 2003. № 1. С.30-36.

9. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., Fogel L.A. Electrodeposition of CdTe from ammonia-chloride buffer electrolytes // J. Electroanal. Chem. 2005. V. 579, N 1. P. 43-49.

10. Дергачева М.Б., Стацюк В.Н., Фогель Л.А. Электроосаждение пленок CdTe из аммиачно-хлоридного буферного электролита // Ж. прикл. химии. 2004. Т.77, № 2. С.230-234.

11. Федорович Н.В., Сарбаи Ф.С., Ботухова Г.Н. Электровосстановление анионов // Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука, 1985. С. 25-34.

Резюме

Аммиакты-хлоридті буферлі электролиттегі шыныкөміртекті электродындағы $\text{Te}(\text{IV})$ және $\text{Cd}(\text{II})$ иондарының катысуымен жүретін электродты реакциялардың өтуі қарастырылған. CdTe алудың электродты процестерінің механизміне $\text{Te}(\text{IV})$ иондарының электрлі тотықсыздану өнімдерінің әсері көрсетілген.

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

Поступила 15.02.2006 г.