

**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ В СУЛЬФАТНОМ
ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

Н.М.АБДУЛЛАЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33*

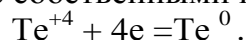
Методом циклической вольтамперометрии изучен процесс анодного окисления сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Полученные результаты показывают, что начальное растворение висмута в электролите сопровождается последовательной поляризацией теллура и селена. Висмут осаждается на электроде с более высокой степенью поляризации по сравнению с теллуrom и селеном.

Одной из важнейших современных проблем является создание тонкоплёночных термоэлектрических батарей. Плёнки, получаемые электролитическим методом, нетрудоёмки и не требующие сложной аппаратуры.

В отличие от химического травления при электролитическом травлении химическая реакция жидкости с исследуемым материалом и образование растворимых соединений происходит в условиях протекания тока через жидкость, причем сам материал играет роль одного из электродов – анода.

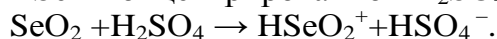
Интенсивность растворения исследуемого полупроводникового материала твёрдого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, характер поляризации ионов висмута, теллура и селена в сульфатном электролите играют существенное практическое значение при получении плёнок.

Целью данной работы является изучение процесса окисления при электрохимическом методе получения тонких плёнок. Этим способом получен сплав висмут-теллур по методике, описанной в [1], осадки получаются в безводном уксусном электролите в виде порошка на дне ячейки. В сернокислых же растворах теллур находится в равновесии с собственными ионами согласно реакции:



Стандартный кажущийся потенциал для данной среды был найден равным 0,560v, и равновесные потенциалы хорошо согласуются с теорией [2]. В менее кислых растворах потенциал теллура сдвигается вниз, а в щелочной среде наблюдается резкое смещение к отрицательным значениям. Так, в растворе 1M NaOH потенциал системы $\text{Te}/\text{TeO}_3^{2-}$ составляет (-0,144v) [3]. Потенциал теллуrowого электрода сильно зависит не только от состояния поверхности, но и от состава PH среды, структуры потенциалопределяющих ионов.

В концентрированных сернокислых электролитах селен существует в виде SSeO_3 (продукт растворения Se в концентрированной H_2SO_4) [4] :



В кислых электролитах предполагается существование ионов типа H_3SeO_3^+ [5].

При электролизе 0,0012 нормального раствора полиселенида калия был определен потенциал селенового электрода 0,404v, указывающий на существование различных ионов в виде HSO_3^2 , что характерно для кислой группы.

Из поляризационной кривой, соответствующей осаждению Te на поверхности катода за счёт разложения H_2Te , следует, что образуются плёнки дисперсного теллура [6]. Эта плёнка тормозит катодный процесс, что приводит к увеличению поляризации.

Если учесть работу [7], то, вероятно, что ультразвук ускоряет процесс восстановления H^+ и удаления H_2 адсорбированного электродом, чем и вызвано устранение образования H_2Te на катоде и снижение $A_{\text{эф}}$.

Стандартный потенциал системы $\text{Te}-\text{Te}^{+4}$ в кислых растворах составляет $+0,584\text{v}$, а $\text{Bi}-\text{Bi}^{+3}$ $+0,215\text{v}$, т.е. висмут более чем на $0,3\text{v}$ электроотрицательнее теллура, что подтверждается интенсивным характером его растворения.

В катодной реакции в растворе, содержащем SO_4^- как продукт диссоциации, непосредственно участвуют достаточно прочные гидроксильные катионы теллура в виде $[\text{Te}(\text{OH})_2]^{2+}$ и ионы селена H_3SeO_3^+ совместно с ионами висмута Bi^{3+} .

Таким образом, принимая во внимание перспективность разработки термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 электролитическим методом, его эксплуатации в малой энергетике в настоящей работе было совместно исследовано разложение $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ в сульфатном растворе.

При измерениях в сульфатных электролитах использовали платиновый электрод с висмутовым покрытием толщиной до 5мкм . До определения химического состава, сплавив их, осаждали на платиновую пластинку площадью 4см^2 . В качестве анода также использовали пластинку из платины. Состав сплавов определяли по методике, описанной в [8].

Циклические вольтамперные кривые снимали с использованием потенциостата П-5827 и самописца ПДПЧ-002. Рабочим электродом в этих опытах служила платиновая пластинка площадью $0,2\text{см}^2$.

Электродом сравнения во всех опытах служил хлорсеребряный электрод. Внешний вид покрытия оценивали визуально, тип проводимости определяли по методу термозонда [9,10,11].

При изучении процесса разложения $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ было установлено значение потенциала, при котором происходит его заметное разложение. Ниже на рисунке приведены циклические вольт-амперные кривые окисления $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ электрода в $0,5\text{M}$ растворе H_2SO_4 , скорость развёртки стационарного потенциала 8mV/c .

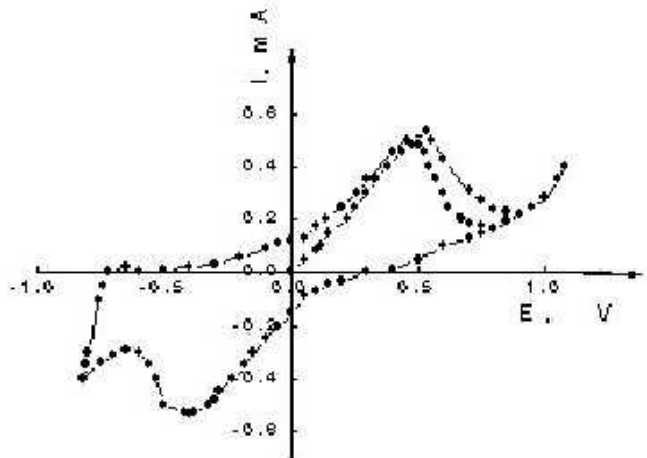


Рис.1.

Циклические вольт-амперные кривые окисления $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ электрода в растворе $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$; скорость развёртки стационарного потенциала 8 mV/c .

Установлено, что потенциал $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ электрода в $0,5\text{M}$ раствора H_2SO_4 составляет $0,18\text{v}$. Как видно из рисунка, начиная с потенциала $0,15\text{v}$, происходит анодное окисление $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$. Стационарный потенциал системы Bi/Bi^{3+} в электролите (около $-0,1\text{v}$) значительно отрицательнее стационарного потенциала Te/Te^{4+} (около $+0,3\text{v}$). В то же время, висмут выделяется на катоде с гораздо меньшей поляризацией, чем теллур и селен. В результате, в осадках, полученных при потенциалах отрицательнее $0,1\text{v}$, содержание теллура несколько падает. При более высоких потенциалах составы, насыщенные теллуrom и селеном, имеют n-тип проводимости.

1. A.J.Panson, *Inorgan. Chem.*, **3** (1964) 940.
2. В.М.Команденко, *Химия и хим. технол., Изв.вузов*, **12** (1969) 790.
3. В.С.Яковлева, З.А.Андреев, *Уч.записки АПИ им.А.И.Герцена*, **160** (1959) 193.

4. Von A.Hippel, M.C.I.Bloom, *Chem.Phys.*, **18** (1950) 1243.
5. R.N.Flouers, R.I.Cillespie, E.A.Robinson, *J. Inorgan. Nucl. Chem.*, **9** (1959) 155.
6. В.М.Бигелис, *Электроосаждение селена и теллура*, (1976).
7. Р.К.Кадыров, К.Р.Расулов, *Электрохимия*, **8** (1972) 1843.
8. В.Ф.Гиллебранд, Г.Э.Лендель, Т.А.Брайт, Б.Н.Гофман, *Практическое руководство по неорганическому анализу.*, М. Изд-во иностр. лит., (1957) 1016.
9. *Физика твердого тела, Лабораторный практикум по физике твёрдого тела в курсе общей физики*, Новосибирск, (1969) 102.
10. М.Н.Мамедов, С.А.Кулиев, А.Г.Алиева, А.М.Скундин, *Электрохимия*, **34** (1998) 1212.
11. А.Баешов, М.Ж. Журинов, С.И.Жданов, *Электрохимия селена, теллура и полония*, Алма-Ата, Наука, Каз. ССР, (1989) 169.

ANODIC DISSOLUTION OF THE ALLOY OF $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ IN SULPHATIC ELECTROLIT

N.M. ABDULLAYEV

Anodic oxidation of alloy of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ has been investigated by the method of cyclic voltamperometry. The received results shown that initial dissolution of bismuth in electrolit has been accompanied by consecutive polarization of tellurium and selenium. It was established, that bismuth has been besieged on an electrode with the highest degree polarization.

SULFATLI ELEKTROLİTDƏ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ QƏLƏTƏSİNİN ANODLA HƏLL OLUNMASI

N.M. ABDULLAYEV

Siklik voltamperometriya metodu ilə $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ qələtəsinin anodla oksidləşməsi və sulfid elektrolitlərindən Bi, Te, Se-nin ayrılması prosesi öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr göstərir ki, elektrolitdə, bismutun ilkin həll olunması tellur və selenin sonrakı depolyarizasiyası ilə müşahidə olunur. Bismut elektrodada daha yüksək depolyarizasiya ilə çökmür. Daha müsbət potensiallarda tellur və selenlə zəngin tərkiblər n-tip keçiriciliyə malik olur.

Редактор: М.Алиев