

УДК 546.05

DOI: 10.15372/ChUR20180102

## Влияние поверхностно-активных веществ на катодное осаждение теллура из щелочных растворов

А. Г. БЕЛОБАБА, А. И. МАСЛИЙ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
Новосибирск, Россия**E-mail: belobaba@ngs.ru*

(Поступила 07.12.17)

### Аннотация

Методом вольтамперометрии на предварительно покрытом осадком теллура графитовом электроде исследовано влияние ряда поверхностно-активных веществ на скорость целевой реакции осаждения теллура из щелочных теллуридных растворов и побочной реакции дальнейшего восстановления до дителлурид-анионов, а также на выход по току и морфологию катодных осадков теллура. Показано, что лигносульфонат натрия и поливиниловый спирт слабо влияют на скорости обеих катодных реакций, а, соответственно, и на морфологию осадков теллура. Добавка гидроксида тетрабутиламмония ингибирует обе реакции, но одновременно резко ухудшает качество катодного осадка: формируется слабо сцепленный с поверхностью порошкообразный осадок, который частично осыпается с подложки и практически полностью смывается при промывке водой.

Наиболее эффективной добавкой для получения плотных осадков теллура является смачиватель ОП-10: он существенно ингибирует осаждение теллура и подавляет побочную реакцию его растворения в практически важной области потенциалов до наступления предельного тока. Одновременно ОП-10 значительно улучшает морфологию осадка и обеспечивает получение мелкокристаллических плотных катодных осадков теллура.

**Ключевые слова:** поверхностно-активные вещества, скорость реакций, осаждение теллура, образование дителлурид-анионов, щелочные растворы, морфология поверхности

### ВВЕДЕНИЕ

Теллур высокой чистоты и его сплавы широко используются в электронике для производства фотопроводящих слоев, а также пьезо- и термоэлектрических приборов [1–3]. Как правило, его получают электролизом щелочных теллуридных растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке анодных шламов производства меди [4, 5]. Из-за используемого в промышленности гальваностатического режима электролиза и постепенного снижения со временем концентрации теллурид-ионов в электролите потенциал катода постепенно смещается в область более отри-

цательных значений и неизбежно выходит за оптимальные пределы, что ухудшает качество катодного осадка. В свою очередь, это способствует захвату примесей из раствора и снижению чистоты продукта.

Другая существенная проблема электроосаждения теллура из концентрированных щелочных растворов – близость и частичное перекрытие областей потенциалов основного (осаждение металлического теллура) и побочного (образование растворимого дителлурид-аниона) процессов [6]. Это также приводит к снижению выхода по току с ростом катодного потенциала и к резкому ухудшению качества осадка. В этой связи актуален поиск условий

получения плотных катодных осадков теллура [7, 8]. Одним из путей селективного воздействия на скорости электродных реакций и качество катодных осадков может стать использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) [9]. Положительный эффект добавки лигносульфоната натрия на морфологию и термоэлектрические свойства осадков теллура из его азотнокислых растворов отмечен в [10]. Аналогичных публикаций по влиянию ПАВ на процесс осаждения теллура из щелочных электролитов мы не обнаружили. Цель данной работы – изучение влияния адсорбции некоторых ПАВ на скорости основной и побочной реакций и морфологию катодных осадков теллура.

Учитывая сложный механизм и кинетику катодных процессов в щелочных теллуридных растворах в широкой области потенциалов [11, 12], исследования в данной работе будут ограничены областью потенциалов до наступления предельного тока диффузии теллуридных ионов, которая и представляет наибольший интерес при практическом получении теллура высокой чистоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику целевой и побочной реакций процесса катодного осаждения теллура изучали

методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, используя программируемый потенциостат ИРС-compact (ИФХиЭ РАН, Россия). Рабочим электродом служил механически обновляемый графитовый электрод (диаметр 2 мм, площадь поверхности – 0.031 см<sup>2</sup>) [13], на торец которого перед каждым измерением из базового электролита потенциостатическим электролизом ( $E = -1.0$  В) предварительно наносили осадок теллура толщиной 3 мкм. Потенциалы катода измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения, анодом служила платиновая сетка площадью ~1 см<sup>2</sup>.

Базовым электролитом для предварительного нанесения осадка теллура и изучения кинетики целевой реакции служил раствор, содержащий 0.5 М  $\text{TeO}_2$  (квалификация “ч. д. а.”) и 4 М КОН (“х. ч.”). В качестве поверхностно-активных добавок исследованы следующие вещества: лигносульфонат натрия (ЛС, 2 г/л), поливиниловый спирт (ПВС, 10 % водный раствор ПВС 18-88, 10 мл/л), тетрабутиламмония гидроксид (ТБАГ, 40 % водный раствор, 10 мл/л) и смачиватель ОП-10 (10 мл/л). С учетом небольшой нестабильности свежеприготовленных растворов с ПАВ для измерений использовались выдержанные в течение 1 сут растворы. Кинетику побочной реакции образования дителлурида измеряли в фоновом растворе (4 М КОН).

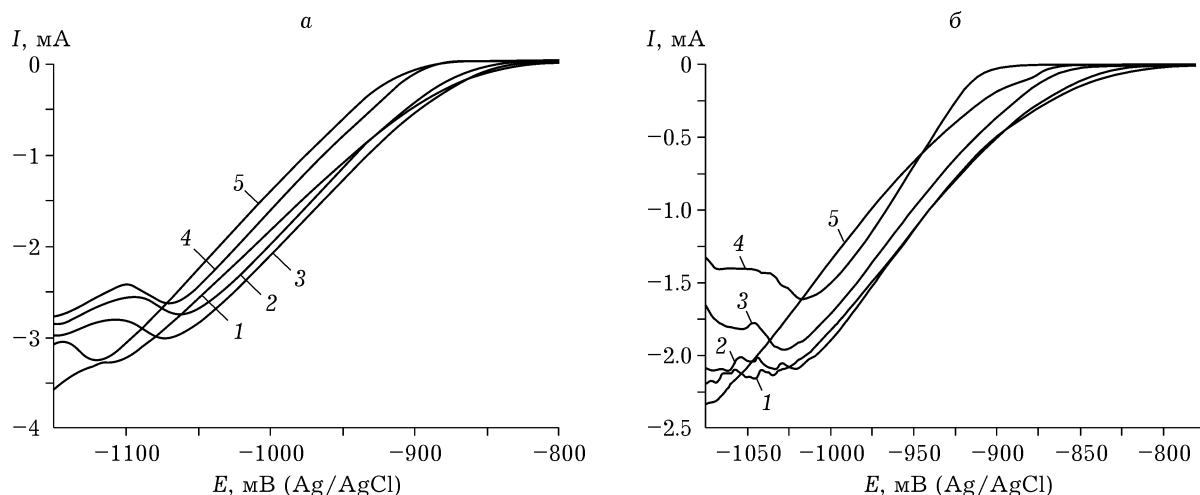


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые осаждения теллура из чистого р-ра 0.5 М  $\text{K}_2\text{TeO}_3$  + 4 М КОН (кривая 1) и растворов с добавками лигносульфоната натрия (2), ПВС (3), ОП-10 (4) и ТБАГ (5). Скорость развертки потенциала, мВ/с: 5 (а), 1 (б).

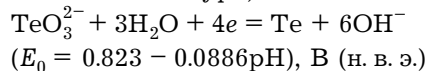
Морфологию поверхности катодных осадков исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000 (Япония). Для приближения к реальным условиям электролиза образцы осадков (толщина 100 мкм) осаждали на предварительно подготовленную поверхность вертикальных катодов из нержавеющей стали в гальваностатическом режиме при фиксированной плотности тока 40 мА/см<sup>2</sup>, примерно равной половине предельного тока процесса осаждения теллура.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние ПАВ на скорость осаждения теллура и морфологию катодного осадка

При электроосаждении теллура из щелочных теллуридных растворов в области потенциалов от равновесного значения до наступ-

ления предельного тока возможно параллельное протекание на катоде двух реакций [6, 11]:  
– целевой (разряд теллуриг-иона до металлического теллура):



– и побочной (восстановление металлического теллура до растворимого дителлурида):  
 $2\text{Te} + 2e = \text{Te}_2^{2-}$  ( $E_0 = -0.71$  В (н. в. э.)).

С целью выбора лучших условий для проявления влияния ПАВ измерение катодных поляризационных кривых из базового электролита с добавками ПАВ и без добавок проводили при нескольких скоростях развертки потенциала (1, 5 и 20 мВ/с). В качестве примера на рис. 1 приведены данные для скоростей развертки 1 и 5 мВ/с. Видно, что качественная форма поляризационных кривых и порядок их взаимного расположения для разных ПАВ оставались практически неизменными. При этом с ростом скорости раз-

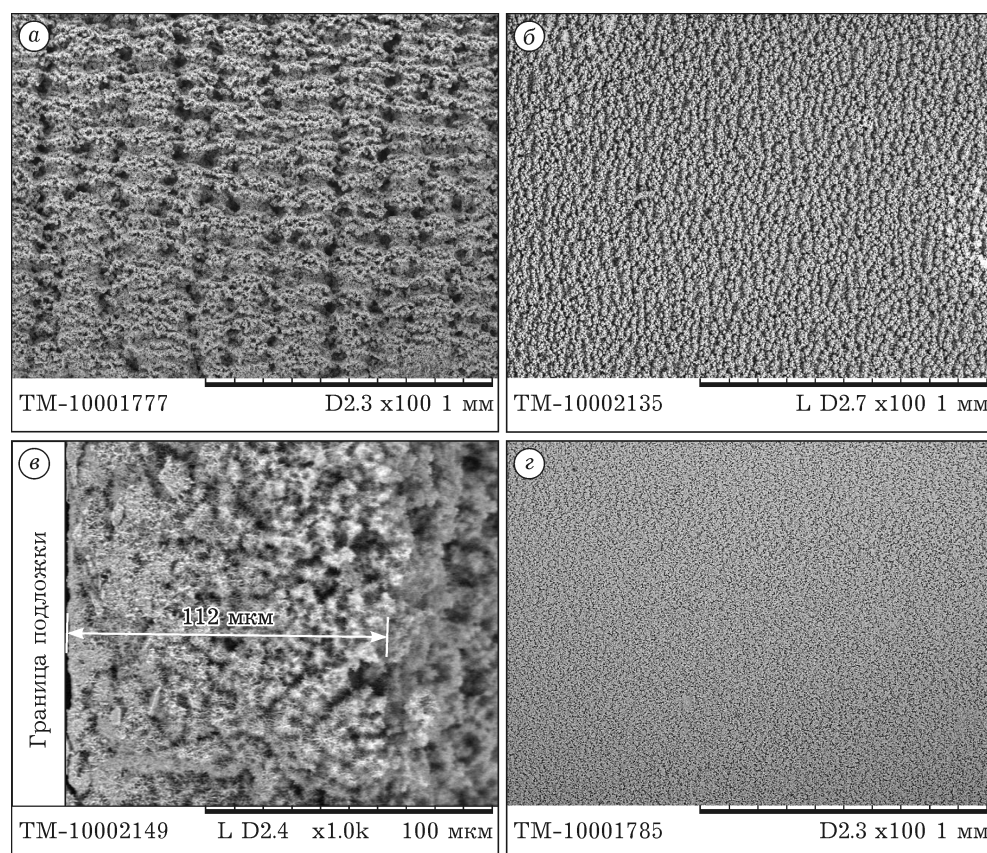


Рис. 2. Морфология осадков теллура, полученных из растворов: а – без добавки ПАВ, б, в – с добавкой 2 г/л лигносульфоната натрия (в – поперечное сечение этого осадка), г – с добавкой 10 мл/л ОП-10.

вертки заметно увеличивалась величина предельного тока разряда теллуриг-анионов и наблюдалось его небольшое смещение в отрицательную область потенциалов. При скорости развертки 20 и 5 мВ/с наличие ПАВ практически не сказывалось на величине предельного тока (см. рис. 1, а), а при скорости развертки 1 мВ/с (см. рис. 1, б) разброс его значений увеличивается: для ПВС и ОП-10 предельный ток снижается, а для ТБАГ – немного растет. По-видимому, при малой скорости развертки потенциала и продолжительной съемке кривой уже проявляется влияние ПАВ на морфологию и шероховатость поверхности катодного осадка. С этим же, скорее всего, связано и количественное усиление влияния ПАВ на скорость осаждения теллура.

Как следует из данных рис. 1, влияние лигносульфоната натрия и ПВС на скорость осаждения теллура сравнительно невелико, а добавки ОП-10 и ТБАГ приводят к существенному ингибированию процесса. Так, в присутствии ОП-10 в области потенциалов до  $-900$  мВ процесс осаждения практически полностью подавлен, а в широкой области потенциалов, вплоть до предельного диффузионного тока, заметно снижается плотность тока. С учетом этого логично ожидать влияния именно этих добавок и на морфологию катодных осадков теллура.

На электронномикроскопических снимках поверхности (рис. 2) видно, что осадок теллура из раствора без добавки уже при толщине  $100$  мкм имеет грубую пористую структуру с большим количеством нитевидных дендритов на поверхности осадка и периодическими (примерно через  $100$ – $250$  мкм) вертикальными рядами пор (см. рис. 2, а). Возможно, они связаны с микроконвективными потоками, возникающими в процессе осаждения у поверхности вертикального катода. Пористая структура может затруднять отмывку катодного осадка от раствора и за счет этого снижать его чистоту.

Добавка лигносульфоната натрия улучшает качество катодного осадка теллура (см. рис. 2, б): практически исчезают периодические ряды пор, уменьшается размер кристаллов. Тем не менее на снимке поперечного сечения этого осадка (см. рис. 2, в) видно, что он остается достаточно плотным только в тонких сло-

ях ( $20$ – $40$  мкм). С увеличением толщины слоя количество и размер пор заметно растут, и на поверхности также формируются нитеобразные дендриты. Близкое по характеру воздействие на морфологию катодных осадков теллура оказывает и добавка поливинилового спирта. Но наиболее сильный сглаживающий эффект на морфологию осадка теллура из щелочных электролитов обнаружен в случае добавки ОП-10 (см. рис. 2, г): осадок получается плотный, равномерный и гладкий. Отсутствуют не только периодические вертикальные ряды пор, но и нитеобразные дендриты на поверхности теллура.

С этой точки зрения весьма неожиданные результаты получены по морфологии осадков теллура в присутствии ТБАГ. Установлено, что уже при средней толщине осадка  $5$ – $10$  мкм формируется очень напряженный порошкообразный осадок, который частично осыпается с подложки и практически полностью смывается при промывке водой. С низким качеством катодного осадка теллура в присутствии ТБАГ и развитием его поверхности связан, по-видимому, и отмеченный прирост предельного тока. С учетом негативного влияния этой добавки на морфологию катодного теллура ее дальнейшее исследование нецелесообразно.

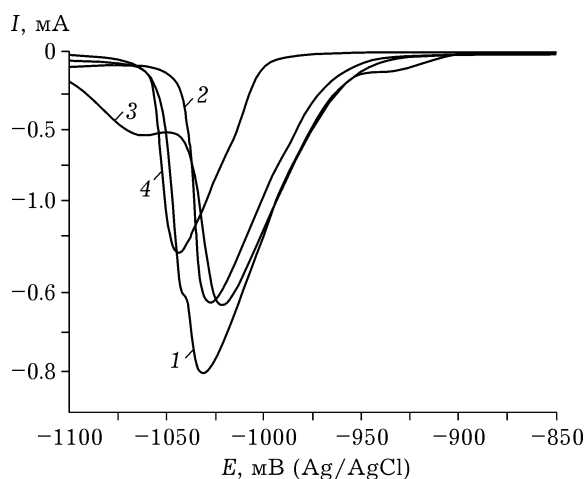


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые побочной реакции образования растворимых анионов  $\text{Te}_3^{2-}$  в чистом р-ре  $4$  М КОН (кривая 1) и в присутствии добавок лигносульфоната натрия (2), ПВС (3), ОП-10 (4). Скорость развертки потенциала  $1$  мВ/с.

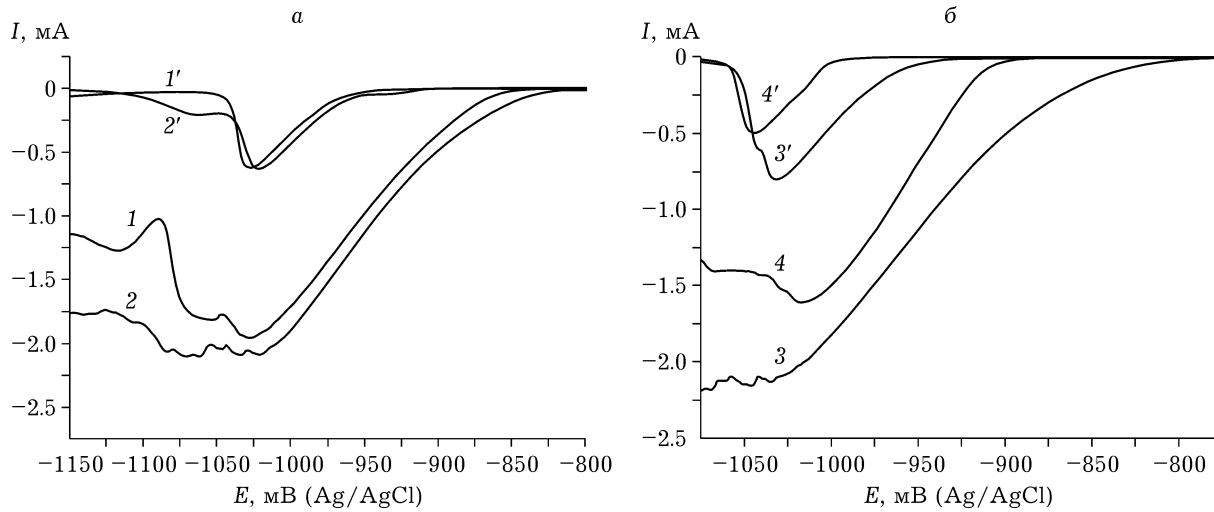


Рис. 4. Попарное сравнение скоростей целевой (1-4) и побочной (1'-4') реакций при различных условиях осаждения: а - с добавками ПВС (1, 1') и лигносульфоната натрия (2, 2'); б - без ПАВ (3, 3') и с ОП-10 (4, 4'). Скорость развертки потенциала 1 мВ/с.

#### Влияние ПАВ на скорость побочной реакции

По данным [6], в сильнощелочных растворах (5 М КОН, вращающийся дисковый теллуровый электрод) зависимость скорости побочной реакции от потенциала имеет форму достаточно острого пика с максимумом вблизи  $E = -1.0$  В. Экспериментальные данные о скорости побочной реакции в базовом электролите и о влиянии ПАВ на этот процесс показаны на рис. 3. Из сравнения результатов для чистого раствора (кривая 1) с данными [6] видно, что с учетом различных условий измерений (другая концентрация щелочи, более тонкий катодный осадок, отсутствие перемешивания раствора) они достаточно близки. Что касается влияния ПАВ, то из сравнения данных рис. 3 и 1 следует, что качественно влияние ПАВ на обе реакции похоже: ПВС и лигносульфонат натрия лишь незначительно ингибируют скорость растворения теллура. Положение пика тока практически не смещается, а его величина снижается примерно на четверть. Наоборот, добавка ОП-10 практически полностью блокирует побочный процесс до  $E = -1.0$  В, существенно сдвигает положение пика и примерно вдвое снижает его величину. По-видимому, такой параллелизм в действии ПАВ на обе реакции вполне логичен, так как химическая природа адсорбента (тел-

лур) и область потенциалов адсорбции совпадают.

В заключение путем попарного сопоставления поляризационных кривых целевой и побочной реакций (рис. 4) оценим влияние изученных ПАВ на максимальные скорости осаждения теллура без заметного вклада побочной реакции (т. е. при практически 100 % выходе по току). С этой целью для каждой пары кривых определяли токи осаждения теллура  $i_{\max}$  при потенциале начала побочной реакции. Получены следующие данные по максимальной относительной плотности тока осаждения теллура в виде отношения  $i_{\max}$  к предельному диффузионному току теллурионов  $i_{\lim}$  ( $i_{\max}/i_{\lim}$ ) при 100 % выходе по току для различных условий осаждения: без ПАВ 0.43, ЛС 0.53, ПВС 0.48, ОП-10 0.90.

Следовательно, введение в щелочной теллуритный электролит добавок ПВС и ЛС лишь незначительно увеличивает предельную относительную скорость осаждения теллура. В отличие от этого, добавка ОП-10 практически полностью устраняет влияние побочной реакции в наиболее важной области потенциалов осаждения теллура. С учетом положительного влияния ОП-10 на морфологию катодного осадка именно эта добавка может быть рекомендована для осаждения плотных катодных осадков теллура.

**ВЫВОДЫ**

1. Лигносультфонат натрия и ПВС оказывают слабое ингибирующее влияние на скорости обеих катодных реакций, а, соответственно, и на морфологию осадков теллура.

2. Добавка ТБАГ ведет к значительному ингибированию обеих реакций и их смещению в катодную сторону, но одновременно резко ухудшает качество катодного осадка, приводя к образованию порошкообразных, плохо сцепленных с подложкой и частично осыпающихся осадков теллура.

3. Наиболее эффективен в качестве добавки для получения плотных осадков теллура смачиватель ОП-10. Он значительно ингибирует осаждение теллура и подавляет побочную реакцию его растворения в практически важной области потенциалов до наступления предельного тока. Одновременно ОП-10 значительно улучшает морфологию осадка и обеспечивает получение мелкокристаллических плотных катодных осадков.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-0019).

Авторы работы выражают благодарность канд. хим. наук А. А. Матвиенко за помощь в получении электронномикроскопических снимков катодных осадков.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Wang Y., Tang Z., Podsiadlo P., Elkasabi Y., Lahann J. and Kotov N. A. // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18(4). P. 518–522.
- 2 Lee T., Lee S., Lee E., Sohn S., Lee Y., Lee S., Moon G., Kim D., Kim Y. S., Myoung J. M. and Wang Z. L. // *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25(21). P. 2920–2925.
- 3 LaLonde A. D., Pei Y., Wang H. and Snyder G. J. // *Mater. Today.* 2011. Vol. 14(11). P. 526–532.
- 4 Букетов Е. А., Малышев В. П. Извлечение селена и теллура из медноэлектролитных шламов. Алма-Ата: Наука, 1969. 208 с.
- 5 Киндяков П. С., Коршунов В. Г., Федоров П. И., Кисляков И. П. Химия и технология редких и рассеянных элементов / под ред. К. А. Большакова; 2-е изд. М.: Высш. шк., 1976. 320 с.
- 6 Wu T., Zhang M., Lee K.-H., Lee C.-M., Lee H.-K., Choa Y., Myung N. V. // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164(2). P. D82–D87.
- 7 Белобаба А. Г., Маслий А. И. // Матер. докл. Междунар. науч.-практ. конф. “Современные электрохимические технологии и оборудование”. Минск: БГТУ, 2016. С. 70–73.
- 8 Кальмон Я. А., Билань О. И., Кунтый О. И. // *Журн. прикл. хим.* 2006. Т. 82, Вып. 7. С. 1130–1133.
- 9 Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
- 10 Abad B., Rull-Bravo M., Hodson S. L., Xu X. // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 169. P. 37–45.
- 11 Jamieson R. A., Perone S. P. // *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 1969. Vol. 23(3). P. 441–455.
- 12 Mishra K. K., Nam D. and Rajeshwar K. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137(11). P. 3438–3441.
- 13 Клетеник Ю. Б., Александрова Т. П. // *Журн. аналит. хим.* 1997. Т. 52, № 3. С. 280–284.