

酒石酸對碲化鉍銻溶液在循環伏安下之影響

康苑珊¹、李文錦²、林招松*¹

The Effect of Tartaric Acid on Cyclic Voltammetry Analysis of Bismuth Antimony Telluride Aqueous System

W. S. Kang¹, W. J. Li², C. S. Lin*¹

Received 15 July 2013; received in revised form 10 March 2014; accepted 25 March 2014

摘 要

循環伏安檢測可分析溶液中物種的還原氧化特性，本實驗藉由此方法研究碲化鉍銻水溶液中單獨離子與混和溶液的氧化還原行爲，以及添加酒石酸錯合劑後對電化學性質的影響。酒石酸爲增加銻離子於水溶液中溶解度必須的錯合劑，但添加過多的酒石酸會造成銻離子的還原變得困難且還原電流下降，而酒石酸對於鉍離子與碲離子則無明顯影響。二元與三元混和溶液的還原皆比單成分離子來的容易，說明此系統存在過電位電鍍的現象，三元溶液呈現兩個還原峰，第一個可對應到碲化鉍的還原，第二個爲碲化銻的還原。

關鍵詞：碲化鉍銻；循環伏安；酒石酸；過電位電鍍；熱電材料。

ABSTRACT

The redox properties of bismuth antimony telluride solutions, including the solely component, the mixed solution, and the effect of tartaric acid addition, were analyzed via cyclic voltammetry in this study. Tartaric acid can improve the solubility of Sb^{III} in solutions, however, due to the strong complexing, too much tartaric acid results in reducing the reduction potential and lowering the reduction current of Sb^{III}. The reduction potential of mixed solutions was more positive than solely component solutions owing to underpotential deposition. Ternary solution shows two reduction peaks in cyclic voltammogram, the first peak and the second peak can correspond to the reduction of bismuth telluride and antimony telluride, respectively.

Keywords: Bismuth antimony telluride; Cyclic voltammetry; Tartaric acid, Underpotential deposition; Thermoelectric materials.

1 國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所

1 Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University

2 工業技術研究院材料與化工研究所

2 Material and Chemical Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute

* 連絡作者：csclin@ntu.edu.tw

1. 前言

碲化鉍銻為一三元低溫熱電材料，可用於廢熱回收，將零件運轉過程中所產生的熱能進一步利用來發電，或者藉由施加一電位，使熱電元件兩端產生一端吸熱、一端放熱的行為，藉以降低其他元件操作中放出的熱，穩定元件的工作溫度並延長其使用壽命。藉由電鍍製程製備熱電元件相較於其他製程的優勢在於不需真空環境、有較高的沉積速率，且較易與微機電製程整合。

熱電材料的效率可依據熱電優值(ZT)來判斷， $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ ，其中 S 為材料的 Seebeck 係數， σ 為導電率， κ 為熱傳導率， T 為絕對溫度，而 $S^2\sigma$ 又被稱為功率因子，所以高熱電優質需具備高功率因子與低熱傳導率兩個條件，為了達到這些目的，鍍層的載子濃度與缺陷多寡扮演了很重要的角色，因此電鍍獲得的熱電膜層至少需符合成分劑量比且微結構緻密的兩項要求。

在進行電鍍前，首先須先了解物種的還原特性，透過循環伏安檢測分析可了解物種的還原氧化性質，幫助決定電鍍電位，添加不同錯合劑時，也可透過循環伏安分析了解錯合劑效用與影響，了解其在電鍍過程中所扮演的角色。本實驗即藉由此方法了解不同物種之間還原特性的差異，作為後續電鍍研究之基礎。

2. 實驗方法

本實驗對單元、二元及三元溶液進行循環伏安檢測分析，單元成分溶液為 10 mM 的 Bi^{III} 、 Sb^{III} 和 Te^{IV} ，離子來源分別是氧化鉍(Bi_2O_3)、氯化銻(SbCl_3)和氧化碲(TeO_2)，二元溶液為 Bi^{III} 與 Te^{IV} 以及 Sb^{III} 與 Te^{IV} 的混和溶液，所有溶液皆配製成 0.7 M 硝酸

表 1. 循環伏安掃描測試溶液配方。

Table 1 The solution compositions of the cyclic voltammetry.

	Bi^{III}	Te^{IV}	Sb^{III}	Tartaric acid	HNO_3
Single	10 mM	-	-	0.0, 0.1, 0.2, and 0.3 M	0.7 M
	-	10 mM	-		
	-	-	10 mM		
Binary	10 mM	10 mM	-	0.0, 0.1, 0.2, and 0.3 M	
	-	10 mM	10 mM		
Ternary	10 mM	10 mM	10 mM	0.1, 0.2, and 0.3 M	

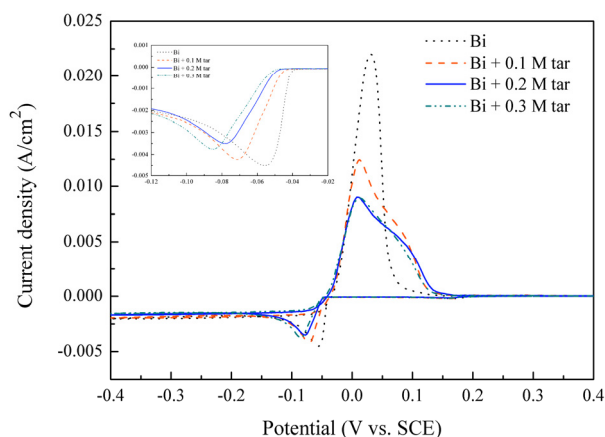


圖 1 10 mM Bi^{III} 在不同酒石酸濃度下之循環伏安掃描結果

Figure 1 Cyclic voltammogram of the solution containing 10 mM Bi^{III} and 0.7 M HNO_3 with different tartaric acid concentrations.

溶液，其中氯化銻因無法直接溶於硝酸，需先以酒石酸錯合溶解，溶液成分統整如表 1。電化學槽採用三電極系統，參考電極為飽和甘汞電極，文中所述之電位皆相對於參考電極，輔助電極為白金，工作電極則使用鍍有鉻金之矽晶片，循環伏安的掃描速率固定為 10 mV/s，文中顯示的圖形皆為第一圈的掃描結果。

3. 結果與討論

圖 1 顯示 Bi^{III} 在不同酒石酸濃度下的循環伏安掃描結果，由陰極部分的放大圖可看出隨著酒石酸濃度增加，還原峰呈現些微往負偏移的現象，可知酒石酸對 Bi^{III} 並無明顯錯合效果。在陽極部分，未添加酒石酸時，氧化峰較窄且陡峭，而加入酒石酸

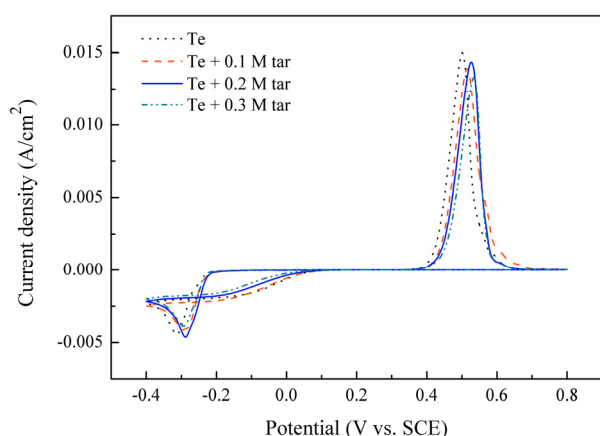


圖 2 10 mM Te^{IV} 在不同酒石酸濃度下之循環伏安掃描結果。

Figure 2 Cyclic voltammogram of the solution containing 10 mM Te^{IV} and 0.7 M HNO_3 with different tartaric acid concentrations.

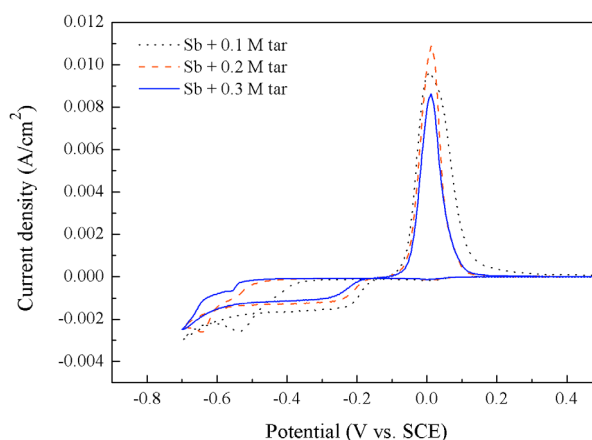


圖 3 10 mM Sb^{III} 在不同酒石酸濃度下之循環伏安掃描結果。

Figure 3 Cyclic voltammogram of solution containing 10 mM Sb^{III} and 0.7 M HNO_3 with different tartaric acid concentrations.

後，氧化開始發生的電位並無改變，但氧化峰變得較寬，需要較大的電位區間才能將鉍氧化，推測酒石酸可能有吸附於電極表面的現象，阻擋了鉍的氧化所造成。酒石酸的添加對於 Te^{IV} 的還原沒有明顯的影響，可知酒石酸對 Te^{IV} 也沒有錯合效果，由陽極的結果可看出酒石酸仍有些微吸附的現象，但影響程度不像鉍來得顯著，如圖 2 所示。圖 3 為 Sb^{III} 在不同酒石酸濃度下的循環伏安掃描結果，可看出 Sb^{III} 的還原起始電位隨酒石酸濃度增加往負方向偏移，且還原電流也隨之變小，因此可知酒石酸錯合 Sb^{III} 雖然使銻於水溶液中的溶解度增加，卻也由於彼此之間的強錯合力，使 Sb^{III} 的還原變得困難^[1]。

酒石酸對於 Bi^{III} 與 Te^{IV} 的二元混和溶液並無明顯影響，但因對 Sb^{III} 具有強錯合作用，而使 Sb^{III} 與 Te^{IV} 混和溶液的還原峰隨著酒石酸濃度增加，還原峰向負方向偏移，而當離子還原成化合物碲化銻後仍因為酒石酸的強錯合力促使氧化，所以在陽極部分可觀察到隨著酒石酸濃度增加後，氧化電流有明顯的上升，如圖 4。圖 5 為三元混和溶液的掃描結果，可發現陰極出現兩個還原峰，且添加 0.2 M 與 0.3 M 酒石酸的還原峰較負。

比較在相同酒石酸濃度下三種離子的個別還原電位，可知 Bi^{III} 為最易還原的物種。還原起始電位

約在 $-0.05 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ，接著為 Te^{IV} ，起始電位約為 $-0.25 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ，最難還原的為 Sb^{III} ，起始電位在 $-0.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ，但一開始還原電流小，峰值直到 $-0.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 左右才出現，由圖 6 可看出此三物種彼此間存在明顯的還原電位差異，對於三元共沉積電鍍相當的不利。但由圖 7

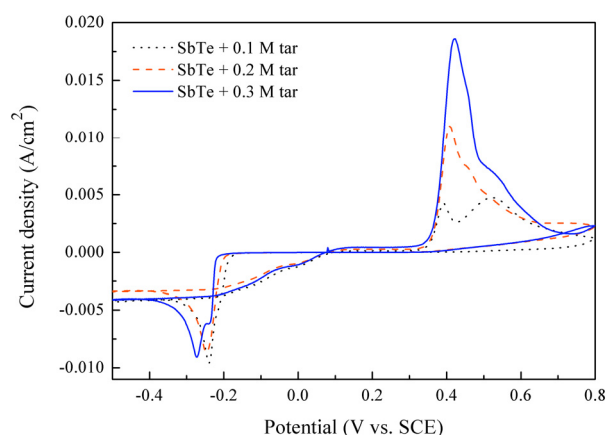


圖 4 10 mM Sb^{III} + 10 mM Te^{IV} 在不同酒石酸濃度下之循環伏安掃描結果。

Figure 4 Cyclic voltammogram of the solution containing 10 mM Sb^{III} , 10 mM Te^{IV} , and 0.7 M HNO_3 with different tartaric acid concentrations.

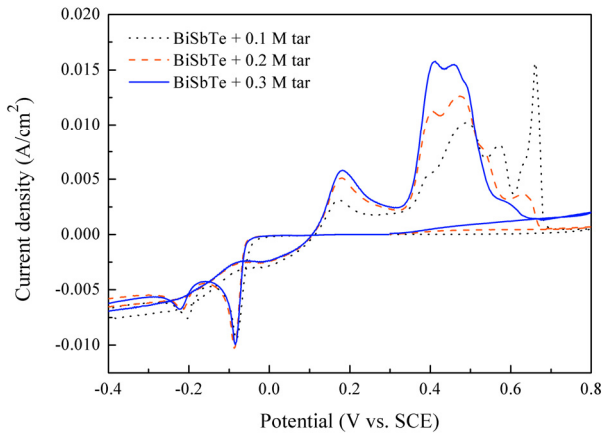


圖 5 10 mM Bi^{III} + 10 mM Sb^{III} + 10 mM Te^{IV} 在不同酒石酸濃度下之循環伏安掃描結果。
Figure 5 Cyclic voltammogram of the solution containing 10 mM Bi^{III}, 10 mM Sb^{III}, 10 mM Te^{IV}, and 0.7 M HNO₃ with different tartaric acid concentrations.

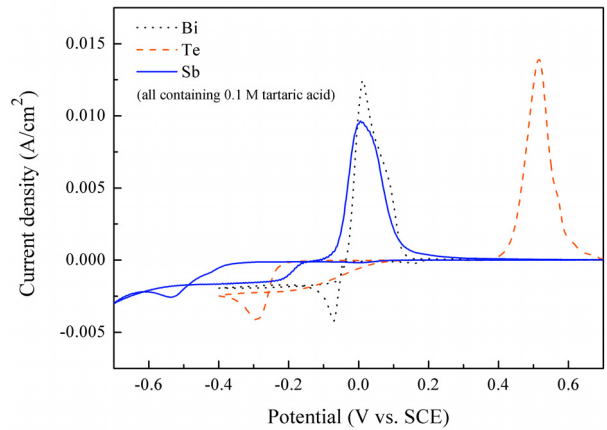


圖 6 10 mM Bi^{III}、10 mM Sb^{III}、10 mM Te^{IV} 在 0.1 M 酒石酸濃度下之循環伏安掃描結果比較
Figure 6 Cyclic voltammogram comparison of the 10 mM Bi^{III}, 10 mM Sb^{III}, and 10 mM Te^{IV} in 0.1 M tartaric acid and 0.7 M HNO₃.

的比較結果可發現三元溶液所呈現的兩個還原峰，可大致對應到二元溶液的還原峰，即第一個還原峰對應的物種為碲化鉍，第二個還原峰則為碲化銻，且還原起始電位約在 $-0.05 V_{SCE}$ 與 $-0.2 V_{SCE}$ ，比起單獨物種的還原電位得正，可知此系統存在過電位電鍍(underpotential deposition)的現象^[2,3]，這對於多元電鍍是一大助益。然而儘管存在過電位電鍍的優勢，對於三元電鍍仍舊存在很大的挑戰，這是由於此現象是對碲化鉍與碲化銻的兩元化合物發生效用，但要在同一電位下鍍出符合劑量比且緻密的三元碲化鉍銻鍍層仍不容易，在較正的電位下，可獲得較緻密的鍍層，但銻含量遠低於劑量比，而在較負的電位下，可獲得劑量比的鍍層，但由於過電位較大，達到擴散控制或伴隨水還原所產生的氫氣皆會使鍍層變得鬆散，這也是目前大多研究三元熱電材料電鍍製程論文中共同遭遇的難題^[4,5]。未來希望能藉由其他製程參數如鍍液配方、電鍍形式或後處理來解決此課題。

4. 結論

酒石酸對 Sb^{III} 有明顯錯合效用，其錯合有助於增加氯化銻於水溶液中的溶解度，但對還原行為卻有負面的影響，當酒石酸濃度增加時會使還原起始

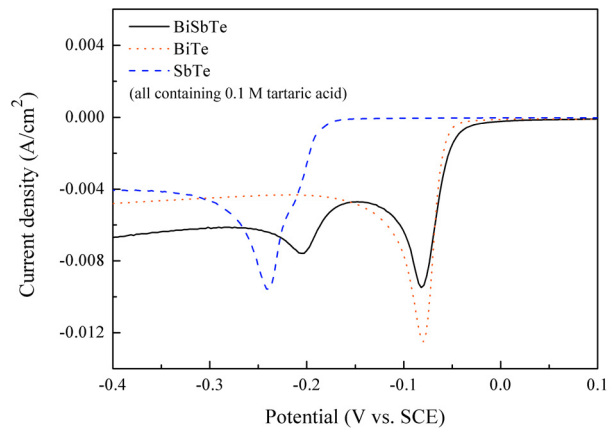


圖 7 二元與三元混和溶液之循環伏安掃描結果比較。
Figure 7 Cyclic voltammogram comparison of binary and ternary solutions.

電位往負偏移，且還原電流下降，而酒石酸對 Bi^{III} 與 Te^{IV} 的還原則無太大影響，但會有吸附於電極表面的現象，造成陽極氧化峰變寬。由單成分溶液的結果可知 Bi^{III}、Sb^{III} 與 Te^{IV} 之間的存在還原電位的差異，不過混和溶液的還原都比較容易，可看出有過電位電鍍的現象，三元混和溶液的掃描結果顯示出兩個還原峰，第一個可對應到碲化鉍的還原，第

二個則為碲化銻的還原，即要在較負的電位下才能電鍍出銻。

參考文獻

1. L. Qiu, J. Zhou, X. Cheng, and R. Ahuja, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 (2010) 1131.
2. M. S. Martín-González, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C546.
3. F. A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 2028.
4. Q. Huang, W. Wang, F. Jia, and Z. Zhang, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, 13 (2006) 277.
5. J. Kuleshova, E. Koukharrenko, X. Li, N. Frety, I. S. Nandhakumar, J. Tudor, S. P. Beedy, and N. M. White, *Langmuir*, 26 (2010) 16980.

收到日期：2013 年 7 月 15 日

修訂日期：2014 年 3 月 10 日

接受日期：2014 年 3 月 25 日

