

УДК 541.13:621.383

В.Н. СТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ
**ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ МЕДИ(II) И СЕЛЕНА (IV)
 НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ
 В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

Установлены закономерности электрохимического формирования токопленочных полупроводниковых пленок Cu_2Se на стеклоуглеродном электроде в сернокислых растворах с контролем его качественных и количественных характеристик по анодным потенциодинамическим кривым.

Электрохимическое формирование тонкопленочных полупроводниковых соединений селенидов меди, используемых в полупроводниковой технике, представляет как самостоятельный интерес, а также находит применение для получения более сложных полупроводниковых соединений CuInSe_2 , обладающих высоким превращением солнечной энергии в электрическую. Цель настоящей работы заключалась в установлении закономерностей качественного и количественного формирования пленок селенидов меди путем электролиза в потенциостатических условиях на индифферентном стеклоуглеродном электроде в сернокислых растворах при разных соотношениях концентрации селена (IV) и меди (II) с контролем полученных продуктов по анодным потенциодинамическим кривым.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперометрические измерения проводили в термостатированной ячейке при 30°C с помощью потенциостата ПИ-50-1,1 с регистрацией кривых на самописце Н-307. Рабочим электродом служил дисковый стеклоуглеродный электрод конструкции ИЭЛАН (Москва). Видимая поверхность дискового электрода составляла $0,07 \text{ см}^2$. В качестве вспомогательного электрода использовали платину с видимой поверхностью $1,5 \text{ см}^2$. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода Ag/AgCl в насыщенном растворе хлорида калия. В работе были использованы водные растворы солей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHSeO_3 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 . Используемые реактивы были марки «х.ч.» и «ос.ч.». Для всех операций (приготовление растворов, промывка ячейки, перекристаллизация солей) использовали дважды перегнанную воду.

На рис.1 приведены вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $0,45\text{M}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$, содержащем постоянную концентрация $\text{Cu(II)} 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ (кривая 1) и разные концентрации Se(IV) (кривые 2-4). Катодные вольтамперные кривые снимали в интервале потенциалов от $+0,5$ до $-0,8 \text{ В}$ с последующим изменением направления развертки потенциала до $E = +1,4 \text{ В}$.

Из рис.1 (кривая 1) видно, что электровосстановление ионов меди (II) на стеклоуглеродном

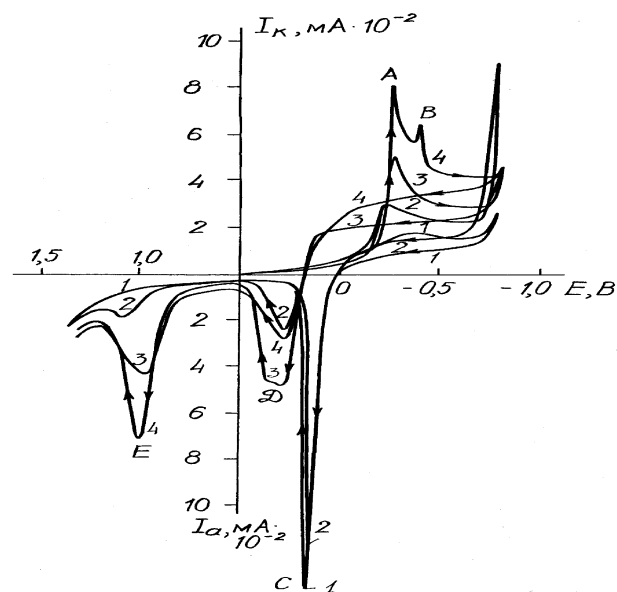


Рис.1. Вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,45 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 2 \cdot 10^{-3}\text{M Cu(II)}$ (кривая 1) при разных концентрациях $\text{Se(IV)} (\text{M})$: 1-0; 2- $4 \cdot 10^{-4}$; 3- 10^{-3} ; 4- $2 \cdot 10^{-3}$

ном электроде в исследуемом растворе сопровождается появлением единственной катодной волны, начальный потенциал электроосаждения которой соответствует значению 0 В . На анодной кривой, полученной без обновления поверхности электрода, наблюдается четко выраженный максимум тока с $E \div +0,2 \text{ В}$. Введение в

исследуемый раствор добавок Se(IV) (рис. 1, кривые 2-4) приводит к резкому увеличению величины катодного тока и появлению волны с максимумом перед выходом на предельный ток. Величина тока катодного максимума (рис. 1, кривые 2-4) при $E \approx 0,25$ В (обозначенного буквой А) растет с увеличением концентрации Se(IV) в исследуемом растворе. При равенстве концентраций Se(IV) и Cu(II) = $2 \cdot 10^{-3}$ М и $C_{\text{Se(IV)}} > C_{\text{Cu(II)}}$ при $E \approx -0,4$ В на катодных вольтамперных кривых (рис. 1, кривая 4) появляется максимум (В).

Важная информация о реакционной способности продуктов катодного восстановления Se(IV) и Cu(II) на стеклоглеродном электроде может быть получена из анодных вольтамперных кривых. С изменением направления развертки потенциала наблюдаются катодные волны с хорошо выраженным предельным током (рис. 1, кривые 3,4) без появления максимумов (А) и (В). Увеличение концентрации Se(IV) приводит к уменьшению тока пика (С) ионизации меди(0) (рис. 1, кривая 1) и появлению пика (D) на анодных вольтамперных кривых при более положительных потенциалах $E \div 0,3$ В (рис. 1, кривые 2-4). Величина тока пика (D) растет с увеличением концентрации селена (IV) до тех пор, пока его концентрация не превышает концентрацию меди(II), тогда как величина тока пика (Е) с потенциалом 1,1 В в аналогичных условиях увеличивается.

Для определения природы продуктов катодных электродных реакций, образующихся во времени (50 с.) на поверхности стеклоглеродного электрода при разных потенциалах от -0,1 до -0,8 В в потенциостатических условиях, нами получены анодные вольтамперные кривые (рис. 2).

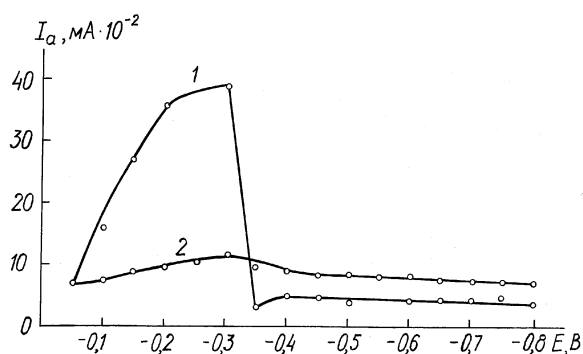


Рис.2. Изменение величины тока пиков (Е) (кривая 1) и (D) (кривая 2) от потенциала накопления. Время накопления 50 с.

Эти кривые фиксировали от потенциала электролиза (потенциала выдерживания) до $E = +1,4$ В. На рис. 2 приведена зависимость величины тока анодных пиков (Е) (кривая 1) и (D) (кривая 2) от величины потенциала, при котором проводили электролиз в потенциостатических условиях.

Из рис. 2 видно, что значение потенциала выдерживания оказывает более сильное влияние на изменение величины тока пика (Е), чем на пик (D). Из кривой 1 (рис. 2) следует, что величина тока пика (Е) увеличивается, достигая максимального значения при потенциалах выдерживания $-0,25 \div -0,30$ В, а при более отрицательных потенциалах ток этого пика резко уменьшается. Дальнейшее смещение потенциала выдерживания на электроде до $-0,8$ В практически не сказывается на величине тока максимума (Е). Следует отметить, что в отличие от пика (Е), величина тока пика (D) в исследуемых условиях практически не изменяется.

Аналогичная зависимость величины тока пика (Е) от потенциала выдерживания наблюдается и для других концентраций Se(IV) при $C_{\text{Cu(II)}} = 2 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 3). Из рис. 3 видно, что увеличение концентрации Se(IV) приводит к росту тока пика (Е) при выдерживании электрода в области потенциалов от $-0,1$ до $-0,3$ В, а при более отрицательных потенциалах от $-0,4$ до $-0,8$ В величина тока пика (Е) практически не зависит от концентрации Se(IV) в исследуемом растворе.

Наиболее четко это проявляется на рис. 4, на котором приведена зависимость величины тока пика (Е) (кривая 1) и пика (D) (кривая 2) от кон-

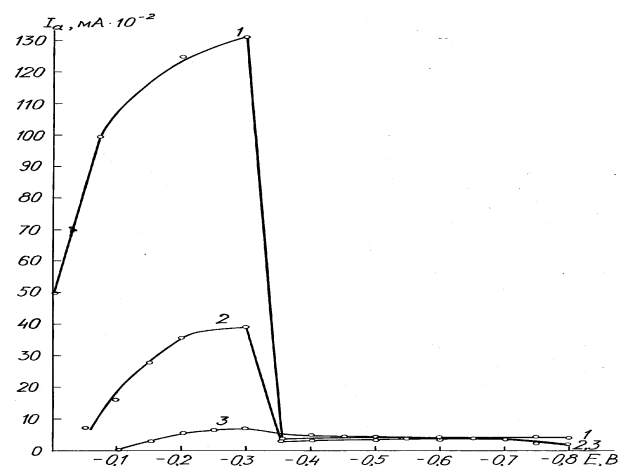


Рис.3. Изменение величины тока пика (Е) от потенциала накопления при $C_{\text{Cu(II)}} = 2 \cdot 10^{-3}$ М для разных концентраций Se(IV) (М): $1 \cdot 4 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$. Время накопления 50 с.

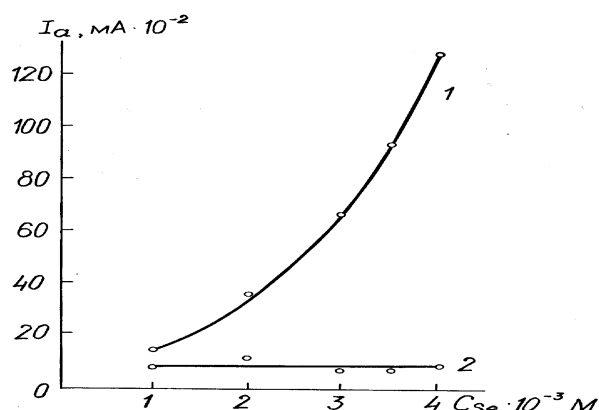


Рис.4. Изменение величины тока анодных пиков (Е) (кривая 1) и (Д) (кривая 2) от концентрации Se(IV) при $E = -0,3$ В и времени накопления 50 с

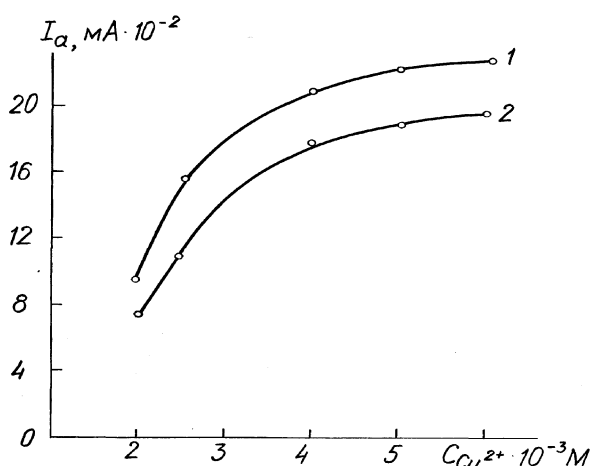


Рис.5. Изменение величины тока анодных пиков (Е) (кривая 1) и (Д) (кривая 2) от концентрации Cu(II) при постоянном соотношении концентраций $C_{Cu(II)}:C_{Se(IV)} = 1,0:0,7$

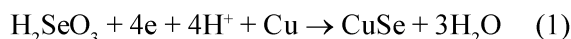
центрации Se(IV) при постоянной концентрации $C_{Cu(II)} = 2 \cdot 10^{-3} M$, времени выдерживания 50 с. и потенциале накопления $E = -0,3$ В.

Однако в аналогичных условиях эксперимента при увеличении концентрации селена(IV) и меди (II), но при сохранении постоянным соотношения между ними $C_{Cu(II)}:C_{Se(IV)} = 1,0:0,7$ (рис.5) величина тока анодных пиков (Е) (кривая 1) и (Д) (кривая 2) от концентрации Cu(II) представляет криволинейную зависимость, во многом напоминающую изотерму адсорбции.

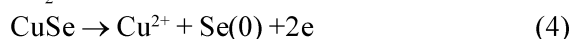
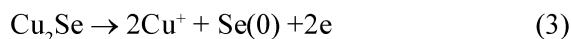
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из вольтамперных кривых, приведенных на рис. 1, следует, что электровосстановление ионов Se(IV) становится возможным в области потенциалов разряда ионов Cu(II) до Cu(0). В том слу-

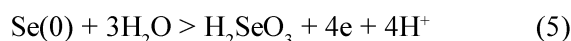
чае, когда в исследуемом сернокислном растворе, содержатся лишь ионы Se(IV) при отсутствии на поверхности стеклоуглеродного электрода элементной меди, электровосстановления Se(IV) в исследуемом интервале потенциалов практически не происходит. Суммарная электродная реакция восстановления Se(IV) на стеклоуглеродном электроде, покрытом медью, может быть представлена уравнениями [1-6]:



О протекании реакций (1,2) свидетельствует уменьшение тока анодного пика (С) ионизации меди, поверхностная концентрация которой расходуется на образование селенидов меди. Анодному пику (Д) соответствуют реакции:



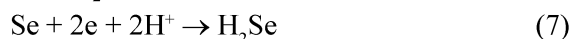
Пику (Е) на анодной вольтамперной кривой отвечает реакция:



Величина тока пика (Е) является аддитивной величиной, которая складывается из тока электроокисления Se(0), полученного по реакциям (3,4) и тока ионизации Se(0), образовавшегося по реакции:



Следует отметить, что реакция (6) протекает на стеклоуглеродном электроде, покрытом селенидом меди, при наличии избытка Se(IV) в исследуемом растворе. Из рис.2,3 следует, что рост концентрации селена (IV) приводит к увеличению тока пика (Е) в интервале потенциалов от 0 до $-0,3$ В, а при более отрицательных потенциалах величина тока пика (Е) имеет близкое значение с током пика (Д). Такое изменение пика (Е) (рис.3, кривые 1-3) свидетельствует о том, что реакция (6) ограничена этим же интервалом потенциалов (от 0 до $-0,3$ В). При более отрицательных потенциалах происходит восстановление Se(0) до H_2Se по реакции:



которой соответствует острый пик (В) на катодных вольтамперных кривых (рис.1, кривая 4). То обстоятельство, что величина тока пика (Д), которому отвечают реакции (3,4), практически не изменяется при увеличении концентрации Se(IV) (рис.4, кривая 2) связано с тем, что поверхность-

ная концентрация селенида меди (II), (I) определяется стехиометрией реакций (1) и (2), протекающих на поверхности электрода.

Величина тока пика (Д), как следует из рис.2 (кривая 2), практически не зависит от потенциала накопления и позволяет сделать вывод, что образование селенидов меди по реакциям (1,2) происходит в широком интервале потенциалов. Можно предположить, что появление единственного максимума (Д) на анодных вольтамперных кривых при потенциалах более положительных, чем ионизация медного электрода (рис.1, кривая 1) обусловлено стабилизацией Cu(I) в соединении Cu₂Se.

Изменение токов пиков (Е) (кривая 1) и (Д) (кривая 2) от концентрации Cu(II) в исследуемом растворе при сохранении постоянным соотношения концентраций $C_{Cu(II)}:C_{Se(IV)} = 1,0:0,7$, приведенных на рис.5, свидетельствует о том, что степень заполнения поверхности стеклоуглеродного электрода Cu₂Se при выдерживании электрода (Е = -0,3 В) в течение 50 с. приводит к насыщению поверхности электрода и напоминает изотерму адсорбции. Важно отметить, что характер зависимости величины токов пика (Е) (кривая 1) и (Д) (кривая 2) от концентрации Cu(II) и Se(IV)

при постоянстве их соотношения в исследуемом растворе является сходным. Это позволяет сделать вывод, что в условиях формирования Cu₂Se и отсутствия заметного избытка Se(IV) величина анодного тока пика (Е) определяется концентрацией Se(0), который образуется при электровосстановлении Cu₂Se по реакции (3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Meites L. Polarographic Characteristics of +3 and +5 Arsenic in Hydrochloric acid solutions // J. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 5927.
2. Lingane J.J., Niedrach L.W. Polarography of selenium and tellurium: I The 2-states // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70, №7. P. 4115-4120.
3. Lingane J.J., Niedrach L.W. Polarography of selenium and tellurium: II The 2-states // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71, №1. P. 196-204.
4. Баширов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука. 1989. 169с.
5. Жданов С.И., Пац Р.Д. О природе полярографических волн четырехвалентных селена и теллура // Электрохимия. 1965. Т. 1, № 8. С. 947-954.
6. Kazacos M.S., Miller B. Studies in selenious acid reduction and CdSe film deposition // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 4. С. 869-873.