

УДК 541.13:621.383

В. Н. СТАЦЮК, Л. А. ФОГЕЛЬ

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ ИНДИЯ(III), МЕДИ(II), (I) НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕЛЕН(IV)

Исследовано влияние селена (IV) на электродные реакции с участием индия (III), меди (II), (I) на стеклоуглеродном электроде в хлоридных растворах. Установлены закономерности электрохимического формирования  $\text{Cu}_2\text{Se}$  на поверхности стеклоуглеродного электрода.

Для установления механизма электрохимического формирования тонкопленочного полупроводникового соединения  $\text{CuInSe}_2$  из комплексных электролитов разной природы на индифферентных подложках необходимо иметь сведения об электродных реакциях селена (IV) с ионами меди (II), (I) и ионами индия (III). В растворах серной, сульфаминовой, сульфосалициловой, лимонной, винной и других кислот электровосстановление меди (II) на стеклоуглеродном электроде протекает с участием двух электронов, а на вольт-амперных кривых наблюдается единственная двухэлектронная волна. На анодных вольт-амперных кривых в аналогичных условиях отмечается максимум тока ионизации  $\text{Cu}$  (II).

В этих условиях определение влияния ионов Se (IV) на формирование селенидов меди (II), (I) исходя из катодных и анодных вольт-амперных кривых связано с определенными сложностями. В растворах названных выше кислот получение однозначной информации о влиянии ионов Se (IV) на катодные реакции с участием ионов In (III) также вызывает затруднения. Это связано с тем, что процессы электровосстановления ионов индия и водорода совпадают по потенциалам. Наличие информации лишь для анодных токов индия в выбранных условиях не позволяет получить однозначные данные о влиянии ионов Se(IV).

Наблюдаемые осложнения могут быть устранены при использовании хлоридных растворов. В этих растворах реализуется стадийный перенос электрона в катодных и анодных электрохимических реакциях меди (II). В хлоридных растворах наблюдается ускорение электровосстановления ионов In(III), поскольку катодные волны проявляются, как правило, при более положительных потенциалах, чем в растворах перечисленных выше кислот.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вольт-амперометрические 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 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного электрода использовали платину с видимой поверхностью 1,5 см<sup>2</sup>. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  в насыщенном растворе хлорида калия. В работе были использованы водные растворы солей  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Используемые реактивы были марки «х.ч.» и «ос.ч.». Для всех операций (приготовление растворов, промывка ячейки, плавка) использовали дважды перегнанную воду.

На рис.1 приведены вольт-амперные кривые электровосстановления ионов In (III) 4·10<sup>-3</sup>М (кривая 1) на стеклоуглеродном электроде в растворе 2М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с разными концентрациями Se (IV) (кривые 2, 3) с разверткой потенциала, позволяющей получить анодные кривые.

Из рис.1 видно, что волна восстановления In(III) (кривая 1) имеет вид максимума, ток которого заметно уменьшается при смещении потенциала в область более отрицательных значений. Эта катодная волна во многом напоминает классические полярограммы In(III) в растворах галогенидов и псевдогалогенидов [1–3]. На анодных кривых отмечается четко выраженный максимум тока, который отвечает ионизации In(0) до In(III). В присутствии Se(IV) (рис.1, кривые 2–4) катодная волна In(III) смещается в область

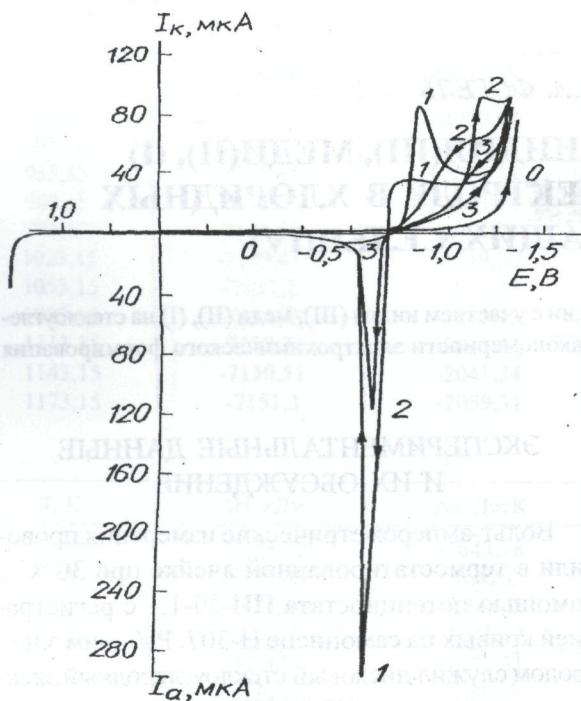


Рис. 1. Вольт-амперные кривые In(III)  $4 \cdot 10^{-3}$ М на стеклоуглеродном электроде в растворе 2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для разных концентраций Se(IV) (М): 1–0; 2– $5 \cdot 10^{-4}$ ; 3– $10^{-3}$

отрицательных потенциалов. В этих условиях величина тока анодного максимума уменьшается, а по достижении концентрации Se(IV)  $10^{-3}$ М (рис.1, кривая 3) ток ионизации In(0) практически не наблюдается.

Из рис.1 видно, что в исследуемой области потенциалов как при протекании фарадеевских процессов с участием ионов In(III), так и при их отсутствии ионы Se(IV) не проявляют электрохимической активности. Влияние Se(IV) на электродные реакции In(III) на стеклоуглеродном электроде, очевидно, обусловлено взаимодействием селенит-ионов с хлоридными комплексами In(III), ступенчатые константы которых соответственно равны:  $K_1=1,42$ ;  $K_2=1,1$ ;  $K_3=1,0$  [4]. Проведены оценочные расчеты концентраций всех частиц в растворе, содержащем 2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с  $\text{pH}=3,6$  и  $C_{\text{In(III)}}=4 \cdot 10^{-3}$ М, с учетом материального баланса:

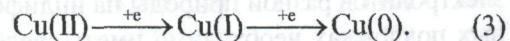
$$[\text{Cl}^-] + [\text{InCl}^{2+}] + 2[\text{InCl}_2^{+}] + 3[\text{InCl}_3^-] = 2,0, \quad (1)$$

$$[\text{In}^{3+}] + [\text{InCl}^{2+}] + [\text{InCl}_2^{+}] + [\text{InCl}_3^-] = 4 \cdot 10^{-3}, \quad (2)$$

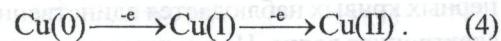
и ступенчатых констант устойчивости  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ , позволившие установить, что в исследуемом растворе превалируют комплексные соединения  $\text{InCl}^{2+}$  и  $\text{InCl}_2^+$ . Эти соединения In(III) взаимодей-

ствуют с селенит-ионами с образованием соединения  $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_2$ , которое не обладает заметной электрохимической активностью. На анодных вольт-амперных кривых в исследуемой области потенциалов отсутствуют токи как для исходных веществ, так и для продуктов их взаимодействия.

Совершенно иные явления наблюдаются при электровосстановлении ионов Se(IV) на стеклоуглеродном электроде в растворе 2 М  $\text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3}$ М Cu(II). На рис. 2 приведены вольт-амперные кривые меди в исследуемом растворе (кривая 1), содержащем разные концентрации Se(IV) (кривые 2–4). Из рис. 2 (кривая 1) следует, что электровосстановление ионов Cu(II) протекает в две стадии:



Перенос первого электрона на вольт-амперных кривых соответствует первой волне с максимумом ( $E \approx 0,25$  В), а второму отвечает волна с максимумом ( $E \approx -0,4$  В). На анодных кривых наблюдаются два максимума тока с  $E \approx -0,12$  В и  $E \approx +0,35$  В, которые отвечают реакциям



Введение в исследуемый раствор Se(IV) согласно рис. 2 (кривые 2–4) не приводит к изменению потенциала и величины тока первой и второй волн ионов меди. Однако в области потенциалов  $-0,75 \approx -1,2$  В на катодных вольт-амперных кривых наблюдаются два максимума тока. Из рис. 2 видно, что величина тока первого максимума ( $E \approx -0,8$  В) увеличивается с ростом концентрации Se(IV).

Второй пик ( $E \approx -1,1$  В) достигает максимального тока при соотношении  $\text{Cu(II)}:\text{Se(IV)} = 1:1$ . Дальнейшее увеличение концентрации Se(IV) (рис. 2, кривая 4) приводит к уменьшению тока этого пика. На анодных вольт-амперных кривых с увеличением концентрации Se(IV) происходит уменьшение тока максимума ( $E = 0,13$  В), который отвечает ионизации Cu(0) до Cu(I). Вместо этого максимума на анодных кривых при более положительных потенциалах появляется сложный максимум, величина тока которого растет с повышением концентрации Se(IV) (рис. 2, кривые 2–4).

Для получения независимой информации об электродных процессах формирования селенидов меди нами получены вольт-амперные кривые на стеклоуглеродном электроде в растворе

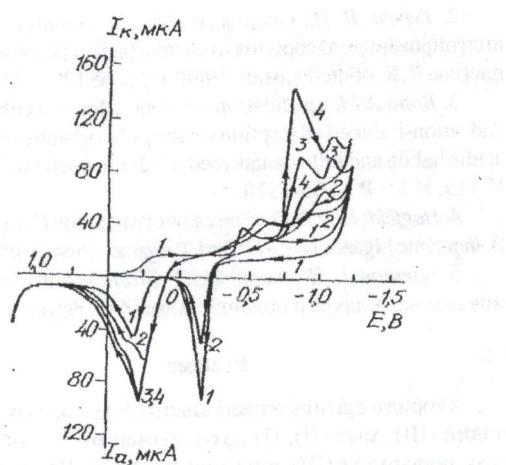
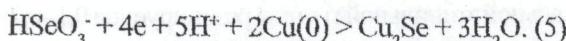


Рис. 2. Вольт-амперные кривые Cu (II)  $4 \cdot 10^{-3}$ М на стеклоуглеродном электроде в растворе 2М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для разных концентраций Se(IV) (M): 1–0; 2 –  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $3 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $4 \cdot 10^{-3}$

2М  $\text{NH}_4\text{Cl} + 4 \cdot 10^{-3}$ М Se(IV) и разных концентрациях Cu(II) (рис. 3). Из рис. 3 (кривая 1) следует, что на стеклоуглеродном электроде в исследуемом растворе, содержащем Se(IV), отсутствует заметный катодный и анодный ток.

Наличие в исследуемом растворе Cu(II) (рис. 3, кривые 2–4) приводит к появлению на катодных кривых двух волн меди, величина тока этих волн растет с повышением концентрации Cu(II). В области более отрицательных потенциалов на катодных вольт-амперных кривых (рис. 3, кривые 2–4) появляется максимум ( $E = -0,8$  В). С ростом концентрации Cu(II) величина тока этого максимума практически не изменяется. При  $E \approx -1,0$  В появляется еще один максимум, величина тока которого увеличивается (рис. 3, кривые 2–4), достигая максимального значения при соотношении концентраций  $C_{\text{Se(IV)}} : C_{\text{Cu(II)}} = 1:1$ .

Из сопоставления вольт-амперных кривых, представленных на рис. 2, 3, следует, что электровосстановление ионов Se (IV) происходит на поверхности стеклоуглеродного электрода, покрытого элементной медью, по реакции (5) и не зависит от того, какие ионы меди (II), (I) находятся в растворе.



Этой реакции на катодных вольт-амперных кривых отвечает максимум тока при  $E \approx -0,8$  В. Продукт этой реакции по реакции Cu<sub>2</sub>Se, обладая электрохимической активностью, восстанавливается при  $E \approx -1,0$  В по реакции

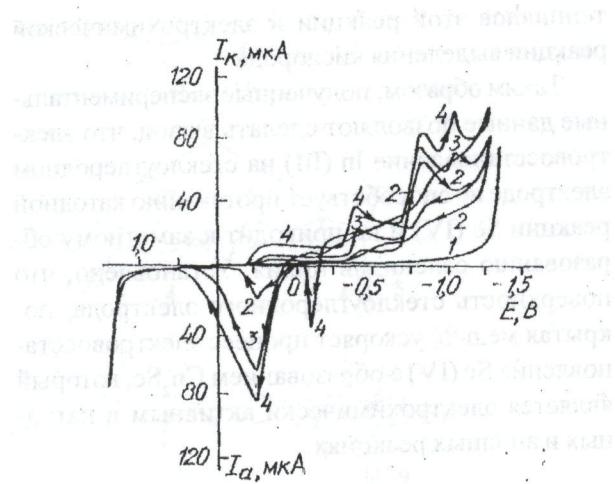
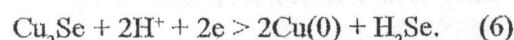
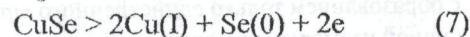


Рис. 3. Вольт-амперные кривые Se (IV)  $4 \cdot 10^{-3}$ М на стеклоуглеродном электроде в растворе 2М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для разных концентраций Cu(II) (M): 1 – 0; 2 –  $2 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $4 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $5 \cdot 10^{-3}$



Согласно литературным данным [5] значение потенциала этого максимума ( $E \approx -1,0$  В) согласуется со стандартным потенциалом  $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Cu}$ . Протекание реакции (5) подтверждается анодными кривыми (рис. 2, кривые 2–4). Понижение тока анодного максимума ( $E \approx -0,13$ ) связано с уменьшением поверхностной концентрации Cu(0) из-за образования селенидов меди. Анодные кривые позволяют сделать вывод об образовании  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Такой вывод основывается на том, что ток максимума при  $E \approx 0,25$  заметно больше тока максимума в отсутствие Se(IV) (рис. 2, кривая 1). Это становится возможным из-за сложения тока окисления  $\text{Cu}_2\text{Se}$  по реакции



и тока анодной реакции Cu(I) до Cu(II) в рассматриваемой области потенциалов. Если бы в процессе протекания реакции (5) образовался  $\text{CuSe}$ , то ток рассматриваемого анодного максимума не был бы аддитивным. В том случае, когда поверхностная концентрация меди(0) находится в избытке по отношению к Se (IV), на анодной вольт-амперной кривой (рис. 3, кривая 4) появляется пик, соответствующий ионизации Cu (0) до Cu (I).

Следует отметить, что в отличие от кислых растворов в электролите 2М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH}=3,6$ ) на вольт-амперных кривых не наблюдается анодный пик, соответствующий окислению Se (0) до Se (IV). Это, по-видимому, связано с близостью по-

тенциалов этой реакции и электрохимической реакции выделения кислорода.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что электровосстановление In (III) на стеклоуглеродном электроде не способствует протеканию катодной реакции Se (IV) и не приводит к заметному образованию селенидов индия. Установлено, что поверхность стеклоуглеродного электрода, покрытая медью, ускоряет процесс электровосстановления Se (IV) с образованием  $Cu_2Se$ , который является электрохимически активным в катодных и анодных реакциях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Barclay D.J., Anson F.C. Some aspects of anion-induced adsorption of white metal cations on mercury // J. Electroanalyst. Chem. 1970. V. 28, N 1. P. 71-79.

2. Турьян Я. Н., Стрижов И.К., Хосроева Д.А. Лиганд-индуцированная адсорбция в полярографии роданидных комплексов // Ж. общей химии. 1988. Т. 58, № 12. С. 2715-2718.

3. Bond A.M. Speculation on some effects of complexation and anion-induced adsorption on the polarography of indium in acidic halide and thiocyanate media // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119, N 11. P. 1503-1510.

4. Hogfeldt E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part B. Inorganic Ligands N.Y. - Oxford: Pergamon Press, 1982. 330 c.

5. Баешов А., Журинов М.Ж., Жданов С.И. Электрохимия селена, теллура и полония. Алма-Ата: Наука, 1989. 169с.

## Резюме

Хлоридті ерітінділердегі шынықөміртек электродында индий (III), мыс (II), (I) қатысуымен өтетін электродты реакцияларға Se (IV)-нің өсері зерттелді. Шынықөміртек электродының бетінде  $Cu_2Se$  электрохимиялық қалыптастыру заңдылықтары анықталды.

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

Поступила 08.05.2007 г.