

мостей $I_d/I_d^k - \omega^{-1/2}$ (таблица). При расчетах значение D_{Cu^+} было принято равным $1,41 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а ν для HClO₄ при 25° рассчитаны по данным работы [16].

С увеличением концентрации HClO₄ значения k_d снижаются. Следовательно, равновесие реакции ДПП с уменьшением активности воды в растворе HClO₄ смещается в сторону образования ионов Cu⁺, возрастает их устойчивость, что и является причиной увеличения токов кольцевого электрода и снижения отношения I_d/I_d^k в растворах HClO₄ высоких концентраций.

1. Молодов А. И., Маркосян Г. Н., Лосев В. В. Определение кинетических параметров стадийных электродных процессов с помощью индикаторного электрода. Медный электрод.— Электрохимия, 1971, № 2, с. 263—267.
2. Изучение влияния концентрации одновалентной меди на безтоковый потенциал меди / А. И. Молодов, Г. Н. Маркосян, И. Р. Люмкис, В. В. Лосев.— Там же, 1973, № 10, с. 1460—1467.
3. Некрасов Л. Н., Березина Н. П. Исследование процесса электровосстановления меди с помощью дискового электрода с кольцом.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 4, с. 855—858.
4. Maitson E., Bockris J. O'M. Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper+copper sulphate system.— Trans. Faraday Soc., 1959, 55, N 9, p. 1586—1601.
5. Bockris J. O'M., Enoy M. Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions.— Ibid., 1962, 58, N 6, p. 1187—1202.
6. Brown O. R., Thirsk H. R. The rate determining step in the electrodeposition of copper on copper from aqueous cupric sulphate solutions.— Electrochem. Acta, 1965, 10, N 4, p. 383—392.
7. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Нагибин С. Н. Исследование ионизации меди в растворах LiCl методами дискового электрода и дискового электрода с кольцом. I.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 11—16; II — № 6, с. 28—33.
8. Алтухов В. К., Моргунова Т. А. Влияние хлорида на ионизацию и пассивацию меди.— Защита металлов, 1981, 17, № 5, с. 557—560.
9. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Кобранд Е. Е. Исследование ионизации меди в концентрированных растворах хлорной кислоты методом дискового электрода с кольцом.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1978, № 6, с. 14—17.
10. Иорданов Б., Трифионов А. О. кинетике диспропорционирования ионов Cu⁺ в водном растворе.— Докл. БолгАН, 1960, 13, № 1, с. 18—25.
11. Козин Л. Ф., Курдюмова Т. А., Кобранд Е. Е. Изучение кинетики и механизма разряда и ионизации многовалентных металлов методом импедансных измерений.— Кинетика и механизм электродных реакций. Алма-Ата, 1980, вып. 21, с. 3—34.
12. Карякин Ю. В., Ангелов И. М. Чистые химические вещества.— М.: Химия, 1974.— 407 с.
13. Козин Л. Ф., Лепесов К. К., Кобранд Е. Е. Некоторые характеристики устойчивости ионов низшей валентности при изучении электродных процессов методом вращающегося дискового электрода с кольцом.— Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1976, № 4, с. 18—23.
14. Козин Л. Ф., Сокольский Д. В. Роль ионов низшей валентности в кинетике электродных реакций.— В кн.: Электродные процессы: Труды ИОКЭ АН КазССР. Алма-Ата: Наука, 1971, т. 2, с. 3—44.
15. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод.— М.: Наука, 1972.— 344 с.
16. Зиновьев А. А., Багаева В. П. Хлорная кислота и ее производные. IV. Гидраты хлорной кислоты.— Журн. неорган. химии, 1957, 11, № 9, с. 2188—2195.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 04.10.82

УДК 541.135.52

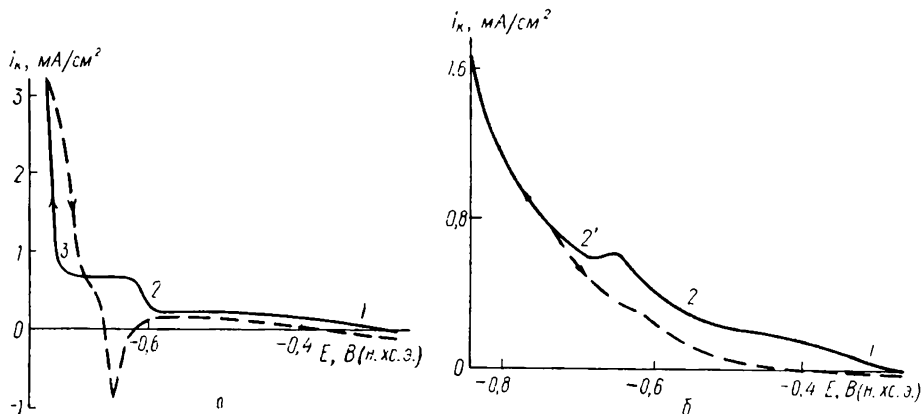
МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ НА ТИТАНЕ В СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А. Т. Васько, Е. М. Циковкин, С. К. Ковач

К электрохимическому осаждению пленок селенида кадмия на титане исследователи проявляют значительный интерес, поскольку они широко используются в новой технике, в частности в преобразовании солнечной энергии. Однако механизм этого процесса мало изучен. Авторы

работы [1] считают, что для образования селенида кадмия необходимо выделить на электроде элементарный кадмий и селен, но не указывают, как осуществить их взаимодействие для непосредственного образования CdSe. В работе [2] без экспериментального подтверждения предложена схема процесса осаждения двух структурных форм селенида кадмия на титане. В обоих случаях предполагается, что для электроосаждения CdSe необходимо выделение кадмия.

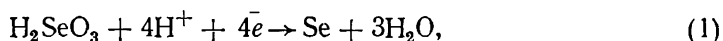
Наши экспериментальные данные не могут быть объяснены с точек зрения, изложенных в работах [1, 2]. Нами получен селенид кадмия на



Поляризационные кривые на титановом электроде Вт 1-0 при $df/dt=2$ мВ/с в электролитах состава, моль/л: а — H_2SO_4 2, $CdSO_4$ 0,05, H_2SeO_3 0,004; б — H_2SO_4 2, H_2SeO_3 0,004.

титановой подложке при электролизе в режимах, когда катод принимал более положительные значения потенциала, чем равновесный потенциал $E_{Cd^{2+}/Cd}$ и, следовательно, выделение кадмия исключалось. Для установления механизма электрохимического получения CdSe в таком режиме мы исследовали этот процесс методами циклической и инверсионной вольтамперометрии.

В работе использовали электролиты, содержащие 0,5—5 моль/л H_2SO_4 , 0,01—0,1 $CdSO_4$ и 0,0005—0,008 моль/л H_2SeO_3 , и электролит, содержащий только 2 моль/л H_2SO_4 и 0,004 H_2SeO_3 . Подложками служил титановый прокат марки Вт 1-0 и Вт 1-00. Electrodes предварительно обезжиривали в ацетоне и четыреххлористом углероде и протравливали в растворе, содержащем 20—30 % HNO_3 и 2—3 % HF. Рабочая площадь электродов составляла 1 cm^2 . Вольт-амперные кривые снимали в 3-электродном режиме при скорости развертки потенциала 2—10 мВ/с и записывали на планшетном двухкоординатном потенциометре ПДП4-002. В качестве электрода сравнения использовали хлор-серебряный электрод ЭВЛ-1М1. Поляризацию электродов осуществляли с помощью потенциостата П-5827 М. При снятии кривых и проведении электролиза в режимах накопления вещества в электрохимической ячейке поддерживали температуру $20 \pm 0,5^\circ$ с помощью термостата У-1. На вольт-амперных кривых, снятых как в электролитах с ионами кадмия (рисунок, а), так и без них (рисунок, б), получены две волны, соответствующие процессам восстановления селенистой кислоты. Волна 1 отвечает образованию элементарного селена



который надежно идентифицируется по данным химического анализа и фотоэлектрохимических исследований. Волна 2 может быть связана только с образованием одной из форм селена, поскольку она наблюдается и в отсутствие ионов кадмия. В то же время, именно в условиях волны 2 из электролитов, содержащих Cd^{2+} , могут быть получены осадки селенида кадмия, близкого к стехиометрическому CdSe. Это

подтверждается рентгенофазовым анализом, химическими и фотоэлектрхимическими исследованиями.

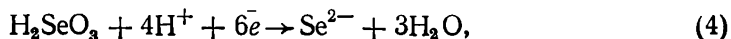
Для уточнения упомянутой выше формы селена целесообразно использовать экспериментальные данные инверсионной вольт-амперометрии. Так, в условиях длительного накопления вещества (в отсутствие ионов Cd^{2+}) в электролитах, обогащенных селенистой кислотой ($>0,006$ моль/л), элементарный селен образуется в виде коллоидного раствора в объеме электролита по реакции:



а также может выделяться на аноде при достижении соответствующих анодных потенциалов:



Следовательно, в условиях волны 2 происходит генерация селенидионов:



тогда образование CdSe на поверхности электрода следует отнести к реакции:



Процесс (2) зависит от содержания селенистой кислоты в электролите [3, 4] и при оптимальном соотношении концентраций H_2SeO_3 и Cd^{2+} может быть полностью подавлен и на поверхности электрода, и в объеме электролита. При достаточно высокой концентрации Cd^{2+} в этих условиях на катоде протекает только реакция (5). Как видно из рисунка, а, выделение элементарного кадмия (волна 3) происходит при потенциалах электрода более отрицательных, чем потенциалы волны 2. При отсутствии Cd^{2+} в этих условиях наблюдается выделение водорода и селеноводорода (рисунок, б, волна 2, 2'). В тех случаях, когда на катоде выделяется кадмий, образование квазистехиометрических слоев CdSe сомнительно. Такие осадки, скорее всего, представляют собой более сложные системы.

Таким образом, механизм электроосаждения селенида кадмия, близкого к стехиометрическому CdSe , может быть представлен в виде двух последовательных реакций: электрохимического восстановления $\text{Se}(\text{IV})$ до $\text{Se}(-\text{II})$ и химического взаимодействия последнего с $\text{Cd}(\text{II})$.

1. Пацаускас Э., Яницкий И., Саударгайте А. Получение тонких слоев селенида кадмия путем электролиза. — В кн.: Исследования в области электроосаждения металлов. Материалы X респ. конф. электрохимиков ЛитССР. Вильнюс, 12—13 декабря 1968 г. Вильнюс, 1968, с. 170—174.
2. Tomkiewicz M., Ling I., Parsons W. S. Morphology, properties and performance of electrodeposited *n*-CdSe in liquid junction solar cells.—J. Electrochem. Soc., 1982, 129, N 9, p. 2016—2022.
3. Lingane J. J., Niedrach L. W. Polarography of selenium and tellurium. 2. The +4 states.—J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, N 1, p. 196—204.
4. Kozakos M. S., Miller B. Studies in selenious acid reduction and CdSe film deposition.—J. Electrochem. Soc., 1980, 127, N 4, p. 869—873.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 10.02.83