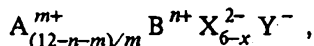


ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ОБ'ЄМІ ТА НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ ФАЗ
МОНОКРИСТАЛУ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Досліджені електрохімічні властивості монокристалічного $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -електроду з різними типами контакту. На основі аналізу особливостей циклічних вольтамперограм від типу контакту, швидкості розгортки потенціалу, температури середовища, концентрації Cu^{2+} у розчинах та швидкості перемішування розчину запропоновано механізм процесів, що протікають на границях розділу фаз та в об'ємі зразка.

За своєю структурою $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ відноситься до типу аргідродиту, загальна формула якого



де А — Cu, Ag, Cd, Hg; В — Si, Ge, Sn, P; X — S, Se; Y — Cl, Br, I; $0 < x < 1$ [1—7].

Серед цих сполук відомі матеріали з високою fotocутливістю [2, 5], значною іонною провідністю [1, 3, 6], а також з іонною селективністю [7]. Структура $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ складається з взаємопроникаючих один в одного об'ємоцентрованих аніонних ікосаедрів, у вершинах яких знаходяться іони S^{2-} та I^- . Катіони нерівномірно заселяють 20 спотворених тетраедрів, два із слабо спотворених — заселені іонами P^{5+} . Інші тетраедри заселені нерівномірно і містять іони Cu^+ в координації 4, 3 і 2. У структурі існують також частково незаповнені тетраедри, які можуть займатись іонами міді з координаційними числами 2 і 3. Найбільш рухливими є катіони Cu^+ , що розміщені на бічних ребрах тетраедрів (координація 2) і можуть легко перемішуватись на незаймані позиції в аніонних тетраедрах. Крім того, для сполук типу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ характерна наявність дефіциту по іонам міді, тому їх хімічний склад часто відображають, наприклад, як $\text{Cu}_{6-x}\text{PS}_5\text{I}$ [1, 2].

У роботі [2] досліджували також електрохімічну та фотоелектрохімічну поведінку $\text{Cu}_{6-x}\text{PS}_5\text{I}$ у розчині тетраетиламоній перхлората в ацетонітрилі, який містив 0.01 моль/л CuCl або 0.02 моль/л AgNO_3 . Авторами була виявлена fotocутливість, а також визначена ширина забороненої зони ($E_g = 2.05$ eV). Спостерігалася інтеркаляція і фотоінтеркаляція міді та срібла в тверду фазу.

Матеріали даного класу можуть використовуватися як мембрани мідьселективних електродів у водних розчинах. Це означає, що між іонами міді у твердій фазі та іонами міді у розчині існує певний взаємозв'язок.

Монокристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ були одержані методом транспортних реакцій, з температурою гаря-

чої зони 670—750 та холодної 600—700 °С. В якості транспортного агента був використаний бромід міді. Склад одержаних червоних кристалів підтверджено хімічним та рентгенофазовим аналізом. З монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ виготовлялись електроди з різними типами контактів. Електроди з симетричними електронними (графітовими) контактами (рис. 1, а): монокристал приклеювався аквадаком до мідних пластинок. Електроди із змішаними електронно-іонними контактами (рис. 2, а): монокристал наклеювався індій-галієвою пастою на мідну підложку та ізолювався від розчину хімічно стійким лаком. Електроди з симетричними іонними контактами (рис. 3, а): монокристал приклеєний на торець скляної трубки, в якій розміщувались мідний електрод та внутрішній розчин. Робочі розчини в діапазоні концентрацій 10^{-6} — 10^{-1} моль/л на фоні 0.1 моль/л H_2SO_4 приготувались з перекристалізованих CuSO_4 і Na_2SO_4 марки "ч. д. а.". Електрохімічні дослідження проводились в стандартній трьохелектродній комірці з хлор-срібним електродом порівняння (ХСЕ) з подвійним дифузійним шаром та платиновим протиелектродом на потенціостаті "П-5827 М" і реєструвались на самописці

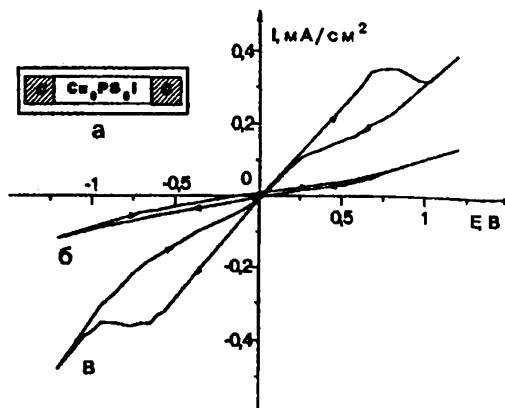


Рис. 1. Схема електрохімічної комірки з симетричними електродними контактами (а). ВАХ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -електроду при 20 °С (б) та 60 °С (в); $V = 20$ мВ/с.

"ХУ-Recorder-A3". Дослідження в потенціодинамічному режимі (вольт-амперні характеристики) проводились при різних швидкостях розгортки потенціалу: від 10 до 80 мВ/с, в потенціостатичному режимі — при заданих поляризаціях з реєстрацією сили струму залежно від часу. Постійна температура електрохімічної комірки підтримувалася термостатом "УТУ-4".

На рис. 1 б, в приведені вольт-амперні характеристики (ВАХ) з симетричними електронними контактами. Як бачимо з рисунка, ВАХ сильно залежить від температури середовища: до 20 °С (б) на вольтамперограмі можна виділити інтервал потенціалів (від -0.3 до +0.3 В), в якому з ростом напруги спостерігається пряmlinійний ріст струму без гістерезису. В цьому діапазоні нахил ВАХ, а отже, і питома електропровідність не залежить від швидкості розгортки потенціалу. Крім того, дослідження в потенціостатичному режимі при цих потенціалах показали, що сила струму не змінюється з часом і виконується закон Ома. Тому можна допустити, що питома електропровідність в цьому діапазоні чисто електронна ($\sigma_{\text{ел}} = 6.1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20 °С). З підвищенням температури цей інтервал значно звужується, а при 30—40 °С практично зникає. За межами даного інтервалу як катодний, так і анодний струм нелінійно зростає і починаючи з 30 °С, перетворюється в максимум (рис. 1, в). Ці максимуми сильно залежать від температури середовища та швидкості розгортки потенціалу, що характерно для іонних процесів. З підвищенням температури, незважаючи на чисто електронні контакти, спостерігається вклад іонних процесів в твердій

фазі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Потенціостатичні дослідження при потенціалах, які відповідають максимумам, теж підтвердили наявність іонної складової в загальній електропровідності. Отже, при певних потенціалах, які залежать від температури середовища, в зразку починається транспорт одновалентних іонів міді з об'єму до тієї чи іншої поверхні електрода. Кількість цих іонів, судячи по максимумам, обмежена. Подальша поляризація електрода (за межі максимумів) веде до того, що і катодний, і анодний струм пряmlinійно зростають, тобто процес обмежений омичними втратами.

Вольт-амперні характеристики із змішаним електронним та іонним контактом приведені на рис. 2, б, в). Якщо обмежити розгортку потенціалу до +0.05 В (відносно ХСЕ) навіть при значній катодній поляризації (рис. 2, б), сила струму слабо зростає і питома електропровідність в цій області низька ($\sigma = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Незначна анодна поляризація приводить до появи в катодній області ВАХ катодного максимуму (рис. 2, в). Потенціал цього піка залежить від швидкості розгортки потенціалу, а його висота — від концентрації іонів міді в робочому розчині, перемішування та попередньої анодної поляризації. Максимальною висотою катодного піка стає тоді, коли в анодній області ВАХ досягається анодний максимум. Тобто, якщо анодна поляризація приводить до виводу певної кількості іонів міді з твердої фази в робочий розчин, то катодна — до інтеркаляції еквівалентної кількості міді з розчину в зразок. Після насичення зразка іонами міді струм падає до $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

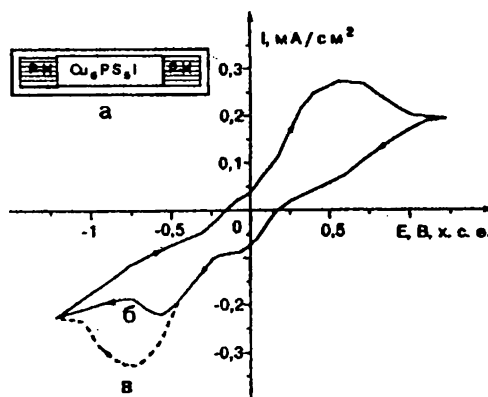
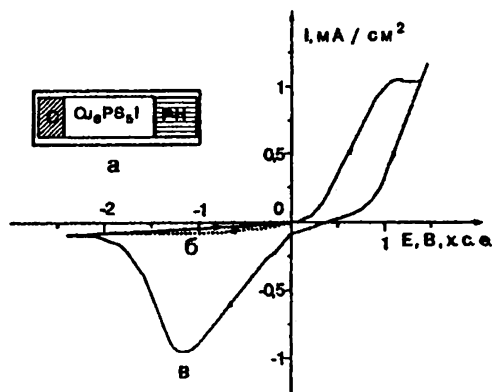


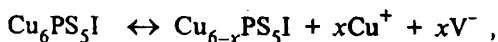
Рис. 2. Схема електрохімічної комірки із змішаними електронно-іонними контактами (а). ВАХ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -електроду в 10^{-2} моль/л $\text{CuSO}_4 / 0.1$ моль/л H_2SO_4 при 20 °С і $V=20$ мВ/с (б) та після анодної поляризації (в).

Рис. 3. Схема електрохімічної комірки з симетричними іонними контактами (а). ВАХ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -електроду при 20 °С і $V=20$ мВ/с; концентрації зовнішнього розчину — 10^{-3} моль/л, внутрішнього — 10^{-1} моль/л $\text{CuSO}_4 / 0.1$ моль/л H_2SO_4 (б) та при перемішуванні зовнішнього розчину (в).

і ВАХ набуває вигляду як до анодній поляризації. З підвищенням температури середовища потенціали максимумів зміщуються, їх висота зростає і провідність за межами максимумів збільшується.

На рис. 3, б, в приведена ВАХ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -електрода із симетричними іонними контактами. Як видно з рисунка, на ВАХ спостерігаються катодний та анодний максимуми. Їх висота залежить від концентрації розчинів з обох боків електрода, їх перемішування (ϵ) та швидкості розгортки потенціалу. Потенціали максимумів майже не залежать від змін концентрації і збільшуються при зростанні швидкості сканування. Отже, можна сказати, що характер цих процесів іонний і на ВАХ вони відображають два паралельні процеси: з одного боку, інтеркаляцію іонів міді з розчину в зразок, з іншого — їх деінтеркаляцію з твердої фази в розчин. Який з цих двох процесів буде домінувати, залежить від концентрацій іонів міді в обох розчинах та в твердій фазі. Після максимумів як в катодній, так і в анодній області сила струму практично не міняється.

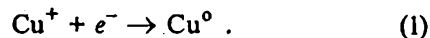
Електрохімічні дослідження $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -електродів з різними типами контактів показали багатифункціональність цього матеріалу. З одного боку, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ — напівпровідник і в його твердій фазі присутня, в залежності від температури, певна кількість дірок (електронів). Однак практично неможливо одержати ВАХ, характерну для електрода з чисто p -типом провідності. Тільки на електронних контактах при температурі нижче 20°C і тільки у вузькому інтервалі потенціалів можна виділити на ВАХ участки (рис. 1, б), де матеріал веде себе як електронний резистор. При більших поляризаціях або температурах стає помітним вклад іонних процесів. З цього можна зробити висновок, що в монокристалі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ існують іони Cu^+ , які при невеликих поляризаціях можуть виходити із займаних ними позицій в кристалічній ґратці, переходити в рухливий стан та транспортуватись до катоду. Отже, в твердій фазі повинна підтримуватись рівновага:



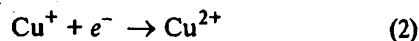
де Cu^+ — рухливі іони; V^- — вакансії, які утворились у кристалічній ґратці внаслідок виходу іонів міді.

Із структури $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ відомо, що іони міді знаходяться в кристалічній ґратці в різних координаціях (2, 3, 4). Для зриву Cu^+ з координаційними числами 3 і 4 потрібно прикласти більшу енергію (різницю потенціалів), ніж для Cu^+

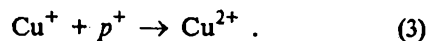
з координацією 2. Тому в іонному транспорті в основному беруть участь тільки іони міді з координаційним числом 2. Якщо катодом виступає твердий електрод (наприклад, графіт), то вони можуть адсорбуватись на поверхні і далі повинні виділитись у вигляді металічної міді в результаті реакції:



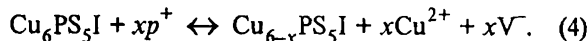
Однак, як показали експерименти, загальний опір зразка настільки великий, що реакція (1) на ВАХ майже не проявляється. У випадку, коли катодом виступає водний розчин, ці іони можуть окислюватись біля границі розділу фаз і виходити в розчин:



або



З реакцій (2) і (3) слідує, що вивід (деінтеркаляція) Cu^+ у водний розчин, в якому можуть існувати тільки двовалентні іони міді, можливий або з генерацією електрона (2), або з поглинанням дірки (3). В монокристалі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ до-статньо висока концентрація дірок (p -тип), тому при анодній поляризації позитивно заряджені іони міді та дірки будуть концентруватись біля границі з розчином, де і проходить процес за схемою (3). В загальному вигляді цей процес можна описати рівнянням



Для постійного протікання струму на тильному контакті (аноді) повинен відбуватись процес генерації нових дірок та рухливих іонів міді. У випадку електронного тильного контакту (рис. 2) при анодній поляризації така генерація цілком можлива для дірок. Але генерація іонів Cu^+ не відбувається і їх кількість в твердій фазі за даних умов (температурі та поляризації) обмежена. Тому процес (4) гальмується, на ВАХ спостерігається анодний максимум (рис. 2, в). Виведення іонів міді з твердої фази приводить до відхилення стехіометрії від $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ до $\text{Cu}_{6-x}\text{PS}_5\text{I}$. На зворотньому циклі ВАХ в катодній області (рис. 2, в) відбувається інтеркаляція міді з розчину в тверду фазу по зворотній схемі (4). По площі катодного максимуму було обчислено кількість іонів міді, введених у тверду фазу, тобто ступінь нестехіометрії (x) в $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. По нашим даним $x=0.95 \cdot 10^{-3}$, що відповідає зміні кількості носіїв заряду до $2.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при загальній кількості $2.6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ іонів міді в зразку. Отже, в іонному транспорті беруть участь не всі

іони Cu^+ кристалічної ґратки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, а тільки ті, що знаходяться в приповерхневому шарі. Причому товщина цього шару залежить від прикладеної поляризації та температури середовища. Це добре узгоджується з результатами, одержаними в роботі [2], де монокристал $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ інтеркалювався іонами Ag^+ . По даним кількісної рентгенофлюоресценції одновалентні іони срібла концентрувались в приелектродному шарі товщиною 25—30 мкм.

При використанні двох іонних контактів (рис. 3, б, в) одноразово спостерігається сума двох паралельних процесів (максимумів) — інтеркаляції та деінтеркаляції. Але після проходження максимумів струм, досягнувши значення $\approx 23 \text{ mA/cm}^2$, далі не зростає. По експерименту із змішаними контактами можемо ствержувати, що досягнення стехіометричного стану значно зменшує іонну складову, і провідність обмежується тільки електронною. Отже, навіть у випадку використання двох іонних контактів з водним розчином не одержимо умов для реалізації чисто іонної провідності. Навпаки, в данному випадку процес лімітується транспортом дірок через зразок, а не іонами Cu^+ .

РЕЗЮМЕ. Исследованы электрохимические свойства монокристаллического $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -электрода с разными

типами контактов. На основании анализа зависимости циклических вольтамперограмм от типа контакта, концентрации Cu^{2+} в водных растворах, температуры, скорости сканирования и перемешивания раствора предложен механизм процессов, протекающих в объеме и на границах раздела фаз.

SUMMARY. It was investigated the electrochemical properties single crystals of the $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ -electrode with different contacts. The mechanism was considered in terms of treatment of depend of cyclic voltammograms upon concentration of Cu^{2+} in the solution, scanning rate, temperature and types of contacts.

1. Kuhs W. F., Nitsche R., Scheunemann K. // Mat. Res. Bull. -1979. -№ 14. -P. 241—248.
2. Betz G., Tributsch H. // J. Elektrochem. Soc. -1984. -P. 640—644.
3. Panko V. V., Studenyak I. P., Dyordyai V. S. et al. // Neorg. Materialy. -1988. -№ 24. -P. 120—124.
4. Ковач С. К., Кохан О. П., Ворошилов Ю. В. // Укр. хім. журн. -1993. -59, № 4. -С. 396—398.
5. Ковач С. К., Мотря С. Ф., Семрад Е. Е. // Електрохімія. 1992. -28. -С. 1000—1005.
6. Studenyak I. P., Stefanovich V. O., Krajec M. et al. // Solid State Ionics. -1997. -№ 95. -P. 221—225.
7. Kovach S. K., Stasyuk Yu. M., Panyko V. V. // II Conf. "Electrochemistry a Frontier of Theoretical and Practical interest" Book of abstracts. -1996. -P. 41.
8. Ковач С. К., Стасюк Ю. М., Кохан О. П. та ін. // IV-НТК "Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах": тези доп. -Хмельницький, 1997. -С. 31.
9. Чеботин В. Н. // Химическая диффузия в твердых телах. -М: Наука, 1989.